



Modélisation de la microstructure des grains dans le silicium multicristallin pour le photovoltaïque

Amal Nadri

► To cite this version:

Amal Nadri. Modélisation de la microstructure des grains dans le silicium multicristallin pour le photovoltaïque. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI090 . tel-00870335

HAL Id: tel-00870335

<https://theses.hal.science/tel-00870335>

Submitted on 7 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : *Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie*

Arrêté ministériel : 01 octobre 2007

Présentée par

« **Amal NADRI** »

Thèse dirigée par « **Thierry DUFFAR** »

Codirigée par « **Daniel BELLET** »

Préparée au sein du **Laboratoire SIMaP-EPM**
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux,**
Mécanique, Environnement, Energétiques, Procédés,
Production

Modélisation de la microstructure des grains dans le silicium multicristallin pour le photovoltaïque

Thèse soutenue publiquement le « **21 décembre 2012** »,
devant le jury composé de :

M Mostapha LEMITI

Professeur des universités, INSA Lyon, Président

Mme Louissette PRIESTER

Professeur émérite, Université Paris11, Rapporteur

M Charles-André GANDIN

Directeur de recherche, MINES Paris-Tech, Rapporteur

M Thierry DUFFAR

Professeur 2nd degré, INPG, Directeur

M Daniel BELLET

Professeur, INPG, Co-directeur

M Yves DU TERRAIL

Ingénieur de recherche, INPG, Co-encadrant



Table des matières

. Introduction générale	4
1. Etat de l'art	8
1.1. Production photovoltaïque	8
1.1.1. Effet photovoltaïque	10
1.2. Du silicium matière première au silicium photovoltaïque	13
1.2.1. Filières du silicium	14
1.2.1.1. Silicium cristallin	14
1.2.1.2. Silicium amorphe	15
1.2.1.3. Filières non silicium : CIGS et CdTe	15
1.2.2. Approvisionnement de Si pour le PV	17
1.2.2.1. Silicium métallurgique MG-Si	17
1.2.2.2. Silicium électronique EG-Si	17
1.2.2.3. Silicium de qualité solaire SG-Si	18
1.2.3. Solidification du Si PV	18
1.2.3.1. Silicium monocristallin	18
1.2.3.2. Silicium multi-cristallin	19
1.3. Propriétés cristallographiques du silicium multicristallin	21
1.3.1. Structure cristallographique du silicium	22
1.3.2. Microstructure de grains dans le silicium	23
1.3.2.1. Le grain	23
1.3.2.2. Les macles	24
1.3.2.3. Le joint de grains	29
1.3.2.4. Influence des paramètres du procédé sur les microstructures de grains et leurs évolutions	32
1.3.2.5. Structure de grains et propriétés photovoltaïques	33
1.3.2.6. Impuretés et structure de grains	33
1.4. Morphologie de l'interface solide-liquide dans le silicium multi-cristallin	34
1.4.1. Facettes [111] dans le Si	34
1.4.2. Cinétique de croissance des facettes	36
1.5. Modélisation de la structure de grains au cours de la solidification étude bibliographique	40
1.5.1. Modèle de champ de phase	40
1.5.1.1. Formulation mathématique du champ de phase	41
1.5.1.2. Application du modèle de champ de phase à la croissance facettée dans le silicium multicristallin	41
1.5.2. Modèle CAFE	43
1.5.2.1. Principe de la méthode CAFE	44
2. Modèle physique-chimique de l'évolution des joints de grains	49
2.1. Ligne triple SSL	49
2.1.1. Définition de la ligne triple solide-solide-liquide : LT-SSL	49
2.1.2. Hypothèses sur la structure du joint de grains	51

2.1.3.	Morphologie d'interface au niveau de la ligne triple solide–solide-liquide	53
2.1.4.	Conditions nécessaires de la croissance facetté	54
2.1.4.1.	Conditions cristallographiques	54
2.1.4.2.	Conditions énergétiques	54
2.1.5.	Influence des paramètres de solidification sur la structure	57
2.2.	Croissance du joint de grains à la ligne triple	59
2.2.1.	Croissance rugueuse	59
2.2.1.1.	Approche énergétique	59
2.2.1.2.	Approche cinétique	61
2.2.2.	Croissance facettée	62
2.2.2.1.	Approche énergétique	62
2.2.2.2.	Approche cinétique	64
2.2.3.	Croissance facetté-rugueux	65
2.3.	Joint de macle-joint cohérent	66
3.	Approche de la modélisation de la microstructure des grains	71
3.1.	Modèle de transfert de chaleur dans le lingot au cours de la solidification	72
3.1.1.	Calcul du champ de température : méthode Cpce	73
3.1.2.	Localisation de l'interface solide-liquide	74
3.1.2.1.	Algorithme de construction de l'interface solide-liquide	74
3.1.2.2.	Algorithme de correction de la position de l'interface solide-liquide	76
3.2.	Approche de la modélisation de la structure des grains	78
3.3.	Algorithme de croissance du silicium en 2D	80
3.3.1.	Germination	80
3.3.2.	Croissance	80
3.3.2.1.	Création du front de cristallisation	80
3.3.2.2.	Evolution du front de cristallisation en 2D	83
3.3.2.3.	Temps de calcul	88
4.	Résultats de simulation et discussion	90
4.1.	Résultats du calcul thermique	90
4.2.	Comparaison de l'évolution des joints de grains facettés et rugueux	93
4.2.1.	Effet de l'orientation	93
4.2.2.	Effet de la courbure	96
4.3.	Etude de la sélection des grains au cours de la croissance	97
4.3.1.	Simulation de la compétition de la croissance des grains avec différentes orientations cristallographiques	97
4.3.2.	Sélection des grains durant la solidification	98
4.4.	Etude de l'influence des différents paramètres sur la microstructure de grains	104
4.4.1.	Paramètres physiques	104
4.4.1.1.	Coefficients cinétiques	104
4.4.1.2.	Germination	105
4.4.1.3.	Probabilité de maclage	105
4.4.2.	Paramètre numérique : pas de temps	107
4.4.3.	Paramètres de procédé : V_i , Gradient solide	107
4.5.	Comparaison avec des expériences	112
4.5.1.	Analyse des Expériences VB2	112
4.5.1.1.	Description du four VB2	112
4.5.1.2.	Marquage de l'interface solide-liquide	113
4.5.2.	Autres expériences	117

. Conclusions générales	122
. Perspectives	124
. Bibliographie	126
. Annexes	
A. Energies de surface et de joints de grains	134
B. Modèle de coïncidence des noeuds du réseau - CSL	136
B.1. Modèle 2D	136
B.2. Modèle 3D	137
C. Propriétés du silicium	139
. Résumé	142

Introduction générale

Introduction

Dans un contexte marqué par l'épuisement et le renchérissement des combustibles fossiles, l'augmentation de la consommation mondiale d'énergie primaire, l'émergence de nouvelles puissances économiques telles que la Chine et l'Inde, le développement des énergies renouvelables participe à la sécurité de notre approvisionnement énergétique.

Parmi les énergies renouvelables le potentiel de l'énergie solaire est immense. L'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) a calculé qu'une surface de 145 000 km² (soit 4 % de la surface des déserts les plus arides) serait suffisante pour couvrir la totalité des besoins en électricité de la planète [NREL2010].

Le rayonnement solaire qui atteint la surface terrestre permettrait en théorie de couvrir plus de 10 000 fois la consommation mondiale actuelle d'énergie primaire, toutes formes et tous usages confondus. En moyenne, chaque m² reçoit 1 700 kWh par an. Cette énergie renouvelable est amenée à jouer un rôle prépondérant dans le paysage énergétique mondial.

En 2003, la France a pris l'engagement de diviser par 4 ses émissions de gaz à effet de serre d'ici 2050. Cet objectif traduit l'effort que les pays industrialisés doivent accomplir pour que les émissions actuelles soient divisées par 2 au niveau planétaire. Les secteurs du bâtiment et des transports émettent le plus de gaz à effet de serre.

Le potentiel de réduction de gaz à effet de serre de ces secteurs est très important : avec des capteurs solaires thermiques et photovoltaïques intégrés en façade et en toiture, il est possible de transformer les bâtiments pour les rendre producteurs nets d'énergie renouvelable. Le bâtiment peut produire, grâce à l'énergie solaire, plus d'énergie qu'il n'en consomme.

La production photovoltaïque est un élément capital pour atteindre ce facteur 4 : elle n'émet pas de gaz à effet de serre et ne génère pas de pollution comparable à celle des modes de production conventionnels. Ainsi 1 kWh d'énergie solaire photovoltaïque se substitue directement à 1 kWh d'électricité produite par les centrales classiques, soit une économie de 100 à 200 grammes de CO₂ par kWh suivant qu'il s'agit de centrales fonctionnant à partir de gaz naturel ou de fuel.

Pour répondre à ces contraintes économiques et environnementales, l'industrie photovoltaïque connaît une croissance rapide et cela depuis les années 90 (Figures 1 et 2). Celle-ci est dominée par la filière du silicium cristallin.

Le spectre des sujets de recherche nécessaires au développement du photovoltaïque est extrêmement large et ne touche pas seulement aux questions technologiques ou industrielles, mais aussi à l'ensemble des aspects économiques et sociaux de sa mise en œuvre. La recherche en France a fixé deux objectifs :

- **baisse des coûts, vers une compétitivité du photovoltaïque par rapport aux autres modes de production d'électricité, renouvelables ou non**
- **réduction de l'impact environnemental.**

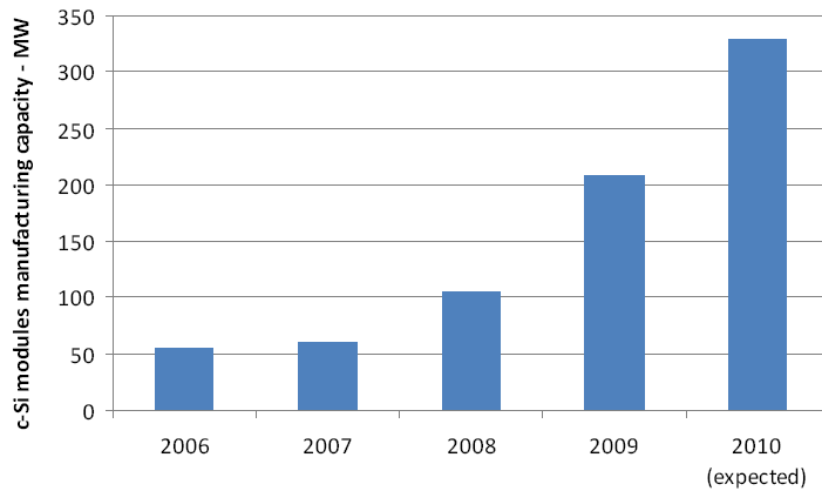


FIGURE 1.: Croissance de la production des modules à base de silicium cristallin en France entre 2006 et 2010

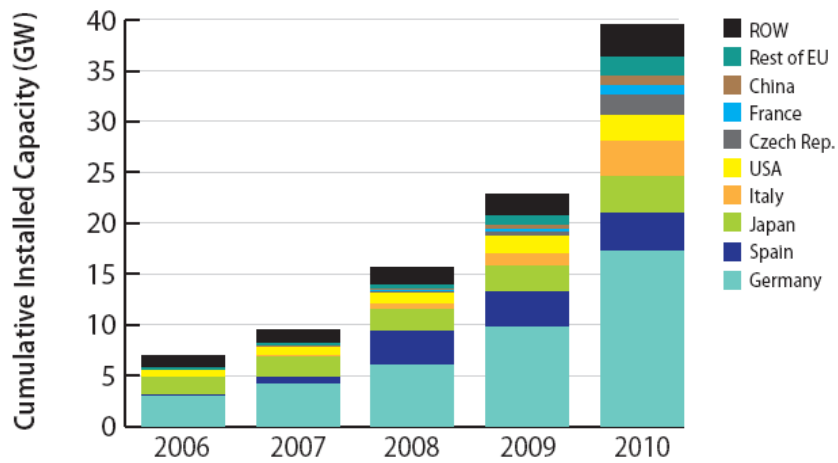


FIGURE 2.: Capacité photovoltaïque cumulée installée dans les pays du top 8 [EPIA]

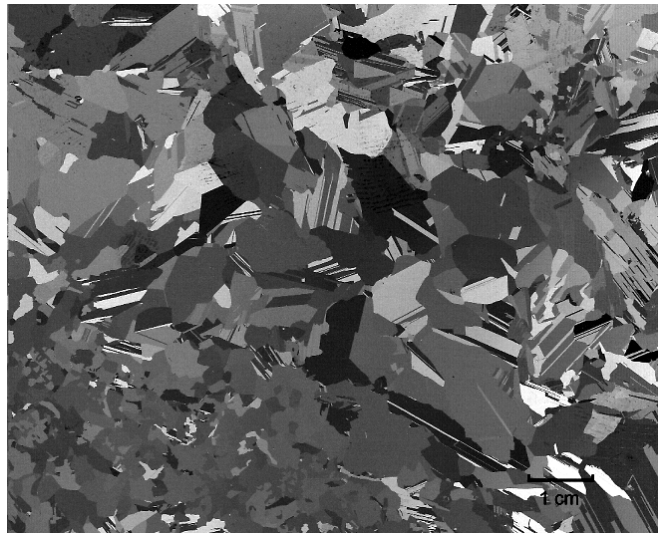


FIGURE 3.: Structure de grains dans une plaquette de silicium multicristallin

Ceci s'articule autour de différents axes de recherche. Le premier et le plus important concerne les cellules et modules photovoltaïques, dont :

- les matières premières
- les principes et les procédés de transformation
- les procédés de fabrication et d'assemblage.

En 2008, l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) a lancé un nouveau programme de trois ans connu sous le nom de HABISOL visant à accentuer les recherches concernant toute la filière photovoltaïque jusqu'à l'intégration des systèmes dans les bâtiments.

Objectif de la thèse

Face à ces enjeux il est important d'améliorer le rendement des cellules photovoltaïques. Ce rendement est directement lié à la structure des grains qui constituent les cellules (Figure 3).

Cette structure résulte de l'interaction entre les différents phénomènes qui interviennent au cours de la croissance du silicium. Les paramètres de solidification ont tout particulièrement une influence sur cette structure de grains.

Cette thèse se situe dans le cadre d'un projet Si-X, inclus dans l'ANR HABISOL. Elle présente un aspect fondamental qui porte sur l'étude de l'évolution de la structure de grains au cours de la solidification.

L'objectif de ce travail de thèse consiste à proposer une approche de la modélisation de la croissance des grains appliquée à la solidification dirigée du silicium multicristallin dans un gradient de température. Ce modèle doit être simple, général, capable de prédire la structure de grains, et cela en tenant compte des phénomènes physiques qui se produisent au cours de la croissance et qui influencent la structure du grain.

Le premier chapitre est dédié à l'état des lieux du développement international et national du secteur photovoltaïque, les enjeux et les perspectives, les objectifs à atteindre. Ainsi qu'un état de l'art sur les différents aspects, de la matière première à la cellule, en insistant particulièrement sur les phénomènes relatifs à la structure du silicium.

Le deuxième chapitre est dédié à l'établissement d'un modèle physico-chimique qui régit la structure de grains au cours de la solidification. Les théories développées se rattachent

à la croissance des structures facettées, rugueuses, macles aux joints de grain ainsi que les modèles mésoscopiques de prédiction de la structure de grains.

Le troisième chapitre sera consacré à une description des algorithmes numériques développés pour la modélisation 2D de la croissance. Nous exposerons ensuite les résultats de simulations caractérisant l'influence des différents paramètres (physique, numérique ou les paramètres du procédé) sur les structures obtenues. Pour finir, nous cherchons à souligner les développements complémentaires indispensables pour poursuivre ce travail.

1. Etat de l'art

1.1. Production photovoltaïque

En Europe, 21642 MW solaires PV ont été installés durant la seule année 2011, portant la puissance cumulée en Europe à 52 GW, soit la puissance de 35 réacteurs nucléaires ! Durant la même année, la puissance nucléaire installée en Europe a régressé de $(6253 - 331) = 5922$ MW.

Ce succès, partagé avec les autres énergies renouvelables, est particulièrement marqué pour l'industrie photovoltaïque, qui a connu une progression importante ces dernières années avec notamment une capacité mondiale multiplié par 27 au cours des 10 dernières années : 2000 : 1,5 GW à 2010 : 39,5. Ceci s'explique notamment par le fait que l'énergie solaire est sûre et fiable, par des prix en baisse ce qui améliore sa compétitivité par rapports aux autres énergies et par des politiques publiques encourageant le développement de ce secteur.

Au cours de la dernière décennie, l'industrie mondiale photovoltaïque (PV) a connu des taux de croissance impressionnants dans la production de cellules et de modules. Sur 10 ans le taux de croissance a atteint 46%. Le taux de croissance annuelle pour la production de cellule PV mondiale était de 111% entre 2009 à 2010, avec une production mondiale de cellules atteignant 23,9 GW fin 2010 [Mehta 2011]. La capacité mondiale de production de cellules a augmenté de 66% à 70% entre 2009 et 2010 [Metha 2011].

Alors que précédemment les Etats-Unis étaient en tête de la production mondiale de PV, l'Europe et le Japon sont parvenus à une position dominante sur le marché avec une croissance agressive et stable de 2001 à 2008. La part de marché de ces deux régions a augmenté pour atteindre 76% en 2004, mais a ensuite chuté à 53,5% en 2009, et encore jusqu'à 20% en 2010. En effet, à partir de 2009, la Chine et Taiwan ont dépassé tous les autres pays dans la production de modules. Ils ont progressé de plus de 150% dans la dernière année et de plus de 1000% depuis 2007 [Metha 2011]. La part de marché de tous les autres pays a diminuée par rapport à la Chine et à Taiwan. En 2010, la Chine a produit 10,8 GW, soit près de la moitié de la production mondiale de cellules de l'année. Pendant ce temps, la production de cellules de Taiwan a dépassé celle de toute l'Europe, avec 3,4 GW [Metha 2011]. Les pays du reste du monde ont également connu une forte croissance, avec une augmentation de 118% de la production annuelle de cellules. En 2007, la part des autres pays du reste du monde dans la production mondiale s'élevait à 6%, passant à 13,8% fin 2010. Pendant ce temps, la part de marché nord-américaine est demeurée relativement stable au cours des dernières années, la production de 580 MW pour un peu plus de 5% du marché mondial en 2009, et 1116 MW pour une part de marché de 4,7% en 2010 [Metha 2011] (Figure 1.1 et 1.2).

En 2014, la production mondiale de cellules photovoltaïques devrait atteindre 65 GW dont 25% de couches minces.

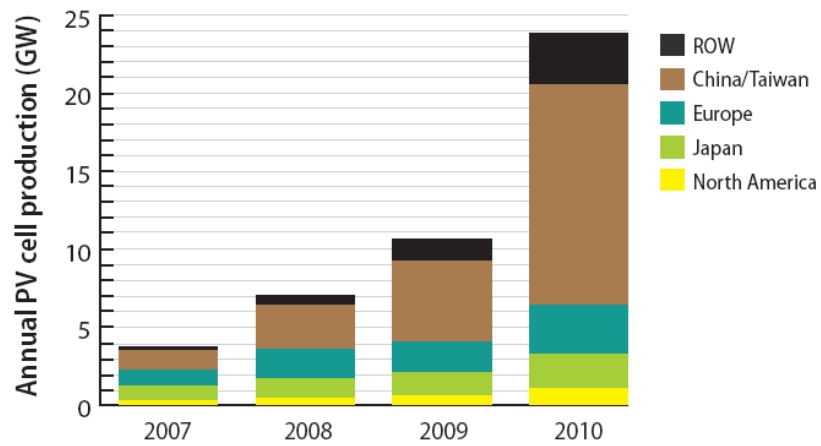


Figure 2.1. Global annual PV cell production, by region (Mehta 2011)

FIGURE 1.1.: Evolution de la production globale annuelle de cellules photovoltaïques par région entre 2007 et 2010 [EPIA]

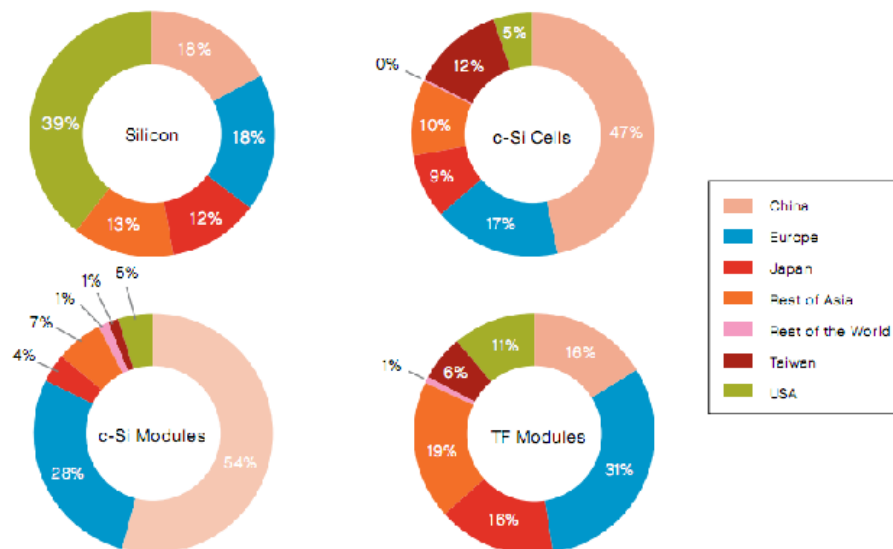


FIGURE 1.2.: Production photovoltaïque par région en 2009 [EPIA]

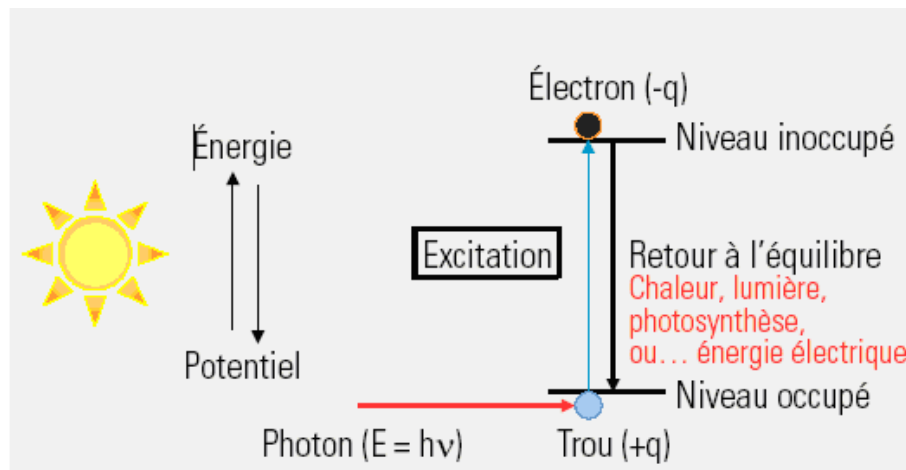


FIGURE 1.3.: Processus d'absorption de la lumière dans un matériau

1.1.1. Effet photovoltaïque

Découvert en 1839 par le Français Alexandre-Edmond Becquerel, l'effet photovoltaïque désigne la capacité que possèdent certains matériaux, notamment les semi-conducteurs, à convertir directement l'énergie du rayonnement solaire en énergie électrique. C'est ce qu'on appelle une photopile.

Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (0,2 micron) à l'infrarouge.

Dans le cas d'un semi conducteur, lorsqu'un photon est absorbé, il éjecte un électron d'un niveau d'énergie inférieur, vers un niveau d'énergie plus élevé, créant ainsi une paire électron-trou, de même énergie électrique (Figure 1.3).

Les niveaux d'énergie impliqués pour l'absorption des photons sont le niveau du haut de la bande de valence et le niveau du bas de la bande de conduction. Ils sont séparés par la bande d'énergie interdite E_g , caractéristique du matériau semi-conducteur de longueur lev. Seuls les photons d'énergie supérieure à E_g sont absorbés.

Généralement cette paire électron-trou revient à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique : le matériau chauffe au soleil. Récupérer tout ou partie de cette énergie sous forme électrique est justement l'objectif de la conversion photovoltaïque. Cela est obtenu en séparant les paires "électron-trou" créées et en les forçant à passer dans un circuit extérieur. Les électrons et les trous ont des charges de signes opposés ($-q$; $+q$) et donc que si ils sont soumis à un champ électrique, les forces qui s'exercent sont de sens opposé et permettent la séparation.

Le champ est obtenu en associant un semi-conducteur de type n et un semi-conducteur de type p, par exemple du silicium dopé phosphore et du silicium dopé bore (Figure 1.4). Un champ électrique est créé à l'interface entre ces deux zones. Il sépare les électrons et les trous et crée une différence de potentiel aux bornes de la cellule, et permet de générer un courant électrique I dans le circuit extérieur (le photo-courant) sous une tension non nulle, dont la puissance est $P = UI$.

On obtient alors une cellule solaire qui possède une caractéristique courant-tension. La puissance maximale est obtenue pour un point particulier de la caractéristique, appelé point de fonctionnement. Le rapport de cette puissance sur la puissance lumineuse incidente définit le rendement de la cellule (Figure 1.5).

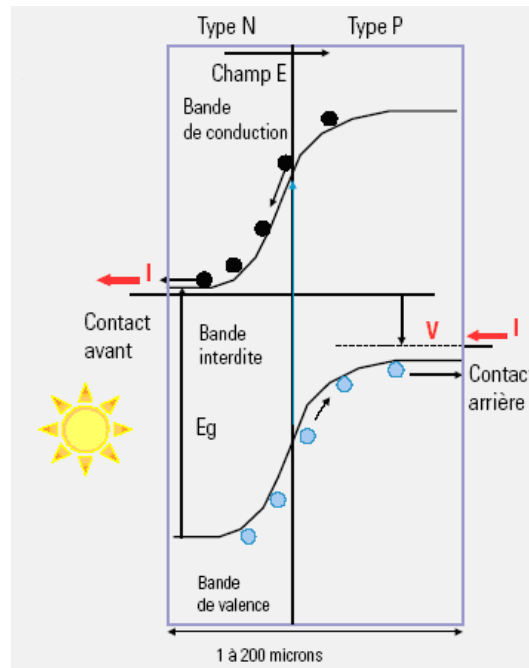


FIGURE 1.4.: Niveaux d'énergie à la jonction entre les semi-conducteurs p et n. Le courant I circule dans le circuit électrique à l'extérieur de la cellule.

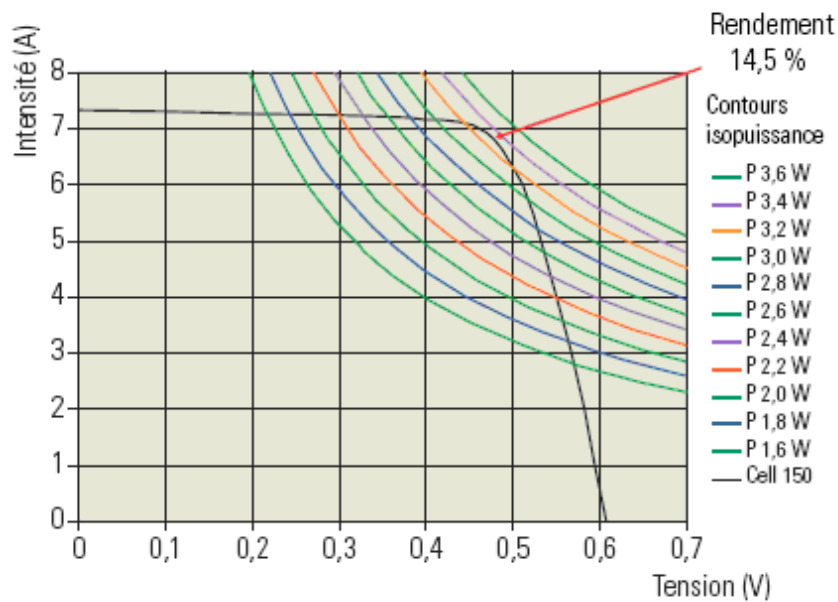


FIGURE 1.5.: Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire commerciale au silicium multicristallin 0,15x0,15 de 0,2mm d'épaisseur sous éclairement solaire normalisé 27,5 W/cellule [Photowatt]

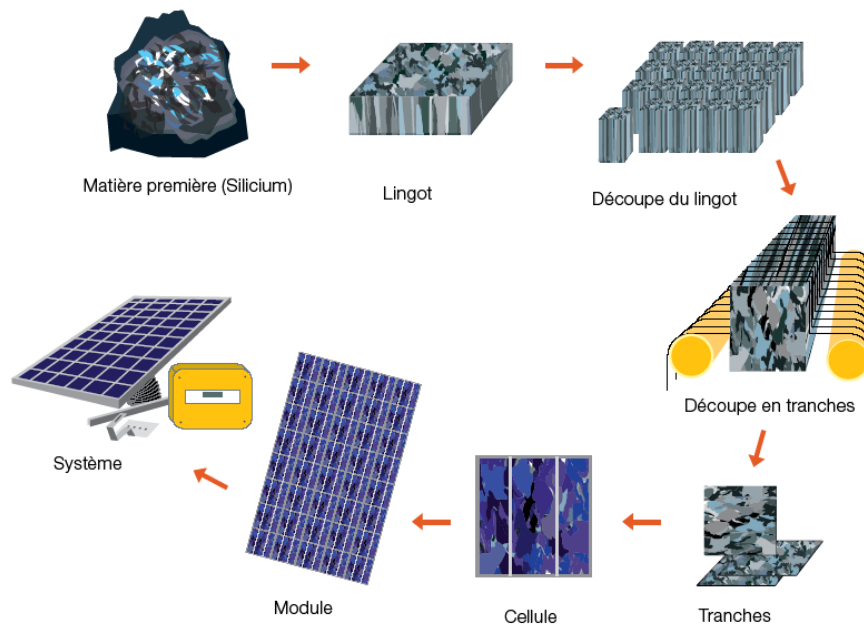


FIGURE 1.6.: Modules photovoltaïques au silicium à différents stades de leur fabrication [EPIA]

La Figure 1.6 montre différents stades de fabrication d'un module photovoltaïque. Il s'agit d'un assemblage de plaquettes, constituées de silicium et découpées à partir de lingots de grande taille. La face exposée au soleil, couche anti-reflet qui apparaît bleutée, est de type n tandis que le volume est de type p. Les photons incidents sont donc absorbés sur toute la surface de la plaque. Pour cela une certaine épaisseur est nécessaire, d'autant plus faible que le coefficient d'absorption est grand. Pour le silicium il faut environ une centaine de microns.

Les photons absorbés génèrent un flux d'électrons à la surface qui est collecté par une grille conductrice déposée sur la surface et constitue donc le contact avant. À l'arrière, un contact doit aussi être réalisé, qui consiste en une couche conductrice déposée sur toute la surface. La surface couverte par la grille avant, doit être minimale pour ne pas intercepter les photons tout en assurant une bonne collecte. On prend ensuite les contacts sur la grille avant et la couche arrière, et la cellule est prête à fonctionner en se branchant sur les contacts.

Cependant une cellule délivre seulement une puissance de quelques W sous une tension d'environ 0,6 V. Pour obtenir un générateur plus puissant, on connecte les cellules en série, pour augmenter la tension, et en parallèle pour augmenter le courant. L'ensemble réalisé, après encapsulation, est appelé alors module photovoltaïque, dont les dimensions peuvent être de l'ordre du mètre carré actuellement. Les puissances des modules peuvent aller jusqu'à 200 Wc.

Ces modules sont ensuite associés entre eux pour former un champ de modules, constituant une installation photovoltaïque. Les plus grosses installations peuvent atteindre aujourd'hui plusieurs MWc.

L'énergie électrique distribuée est en mode continu. Elle peut être transformée en mode alternatif grâce à des onduleurs, et soit utilisée directement, soit injectée sur le réseau. Cette dernière option étant largement majoritaire.

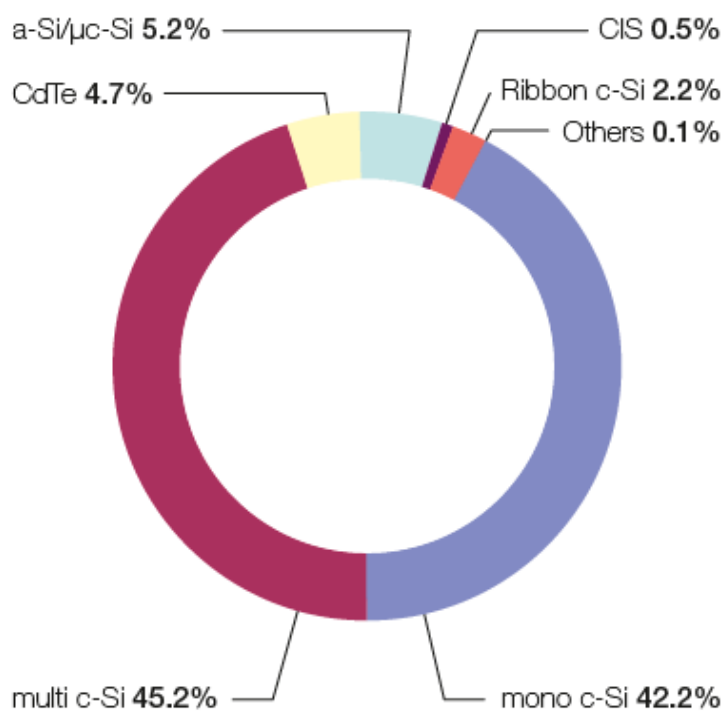


FIGURE 1.7.: Part de marché mondial des technologies des cellules photovoltaïques en 2007 [Solar Generation V - 2008]

1.2. Du silicium matière première au silicium photovoltaïque

Le silicium cristallin est le matériau le plus utilisé aujourd'hui. Il représente environ 89,6% des technologies des cellules photovoltaïques produites dans le monde, mais il existe de nombreuses autres technologies déjà industrialisées, comme les couches minces. (Figure 1.7).

Le silicium est l'élément le plus abondant dans l'écorce terrestre (25%) après l'oxygène. Ses propriétés électriques en font un matériau semi-conducteur répondant aux exigences des applications photovoltaïques. Les technologies d'élaboration sont bien maîtrisées et le rapport rendement / prix de la cellule reste favorable à son utilisation comparé à d'autres matériaux comme CIGS, CdTe ou GaAs.

Deux types de cellule PV sont utilisés dans la plupart des modules PV commercialisés aujourd'hui : le silicium cristallin et les couches minces.

La technologie à base de silicium cristallin PV appelée "première génération" comprend le monocristallin et le polycristallin. C'est la technologie PV la plus efficace et la plus dominante. Elle contribue à 91% des produits PV en 2008 [Bartlett et autres 2009]. Ces cellules produisent de l'électricité à partir de silicium cristallin semi-conducteur provenant de matières de base hautement raffinées. Les cellules monocristallines, faites de monocristaux de silicium, sont plus efficaces que les cellules multicristallines, mais sont plus coûteuses à fabriquer.

La catégorie des couches minces, appelée "deuxième génération", comprend des cellules qui produisent de l'électricité photovoltaïque grâce à des couches très minces de matériaux semi-conducteurs plus absorbant, tels que le silicium amorphe (a-Si), le diséléniure de cuivre, indium et gallium (CIGS) ou le tellure de cadmium (CdTe).

Une autre technologie de cellules photovoltaïques (dite de troisième génération) est basée

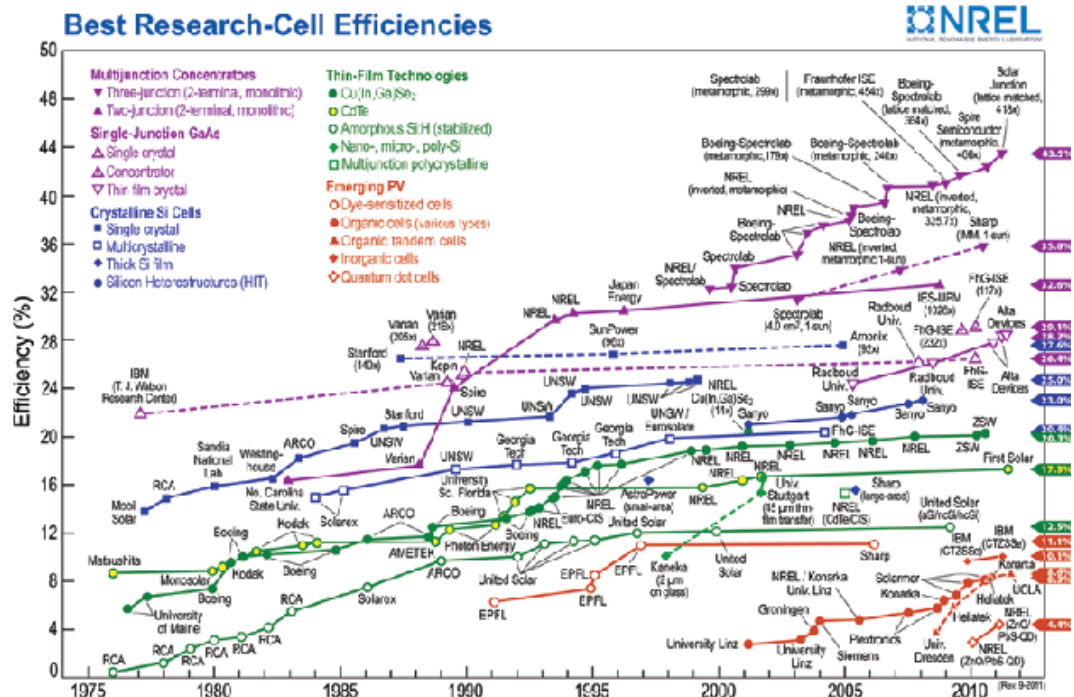


FIGURE 1.8.: Rendement record des cellules PV entre 1975 et 2010 [NREL2010]

sur les cellules multi-jonctions. Les cellules multi-jonctions emploient plusieurs couches de semi-conducteurs (groupe III et V des éléments du tableau périodique des éléments chimiques) pour absorber et transformer davantage de spectre solaire en électricité que dans les cellules mono-jonction. Ces cellules ont démontré une plus grande efficacité de conversion de la lumière du soleil en électricité parmi toutes les technologies PV, soit une efficacité de plus de 40%.

D'autres technologies émergentes, deviennent viables, en visant un coût très bas. Elles incluent les cellules organiques ou à colorant - qui ont montré des rendements relativement faibles jusqu'ici – mais qui offrent des perspectives pour des réductions substantielles des coûts de fabrication.

L'efficacité de tous les types de cellules photovoltaïques s'est améliorée au cours des dernières décennies (Figure 1.8).

1.2.1. Filières du silicium

1.2.1.1. Silicium cristallin

Les cellules peuvent être faites à partir de plaquettes de silicium cristallisé (c-Si) réparties en deux catégories distinctes, le silicium monocristallin et le silicium multicristallin, dont le gap est de 1eV. Le silicium monocristallin est plus cher que le multicristallin mais permet des rendements plus élevés, avec près de 24,5% contre 20,4% [Kazmerski 1982] de rendement record sur les cellules obtenues en laboratoire.

Ces deux filières dominent actuellement largement le marché (91%), (Figure 1.7) avec des modules commerciaux présentant des rendements de 12 % à 14 % pour le multi-cristallin (majoritaire) et 15 % à 17,5 % [Metha 2009] pour le monocristallin (avec cependant des rendements de près de 20 % obtenus récemment).

Afin de réduire les coûts, se développent des technologies de production ne passant pas par une étape de découpe des plaquettes – consommatrice de matière et d'énergie, mais utilisant directement le tirage de rubans à partir de bains fondus. Celles-ci sont encore cependant très en retrait par rapport aux technologies classiques (2,9 %). En revanche elles connaissent un essor considérable, avec le montage de lignes de production automatisées, qui atteindront 400MWc par an, au lieu de 20 à 30MWc il y a quelques années seulement. Des lignes pouvant aller jusqu'au GWc sont prévues, notamment en Chine.

Il est intéressant de noter que l'industrie photovoltaïque, qui utilisait comme source de silicium les rejets de l'industrie électronique, doit maintenant faire face à une pénurie croissante du fait de l'accroissement de la demande. Cette situation entraîne une mutation industrielle avec la mise en place progressive de filières spécifiques de production de silicium photovoltaïque, marquant une nouvelle phase de développement.

L'évolution de cette filière est donc spectaculaire. Elle associe la croissance industrielle à une innovation permanente en matière de méthodes de fabrication afin d'augmenter les rendements et diminuer les coûts.

1.2.1.2. Silicium amorphe

Une autre forme structurale du silicium peut exister, le silicium amorphe, noté a-Si, qui possède un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé dans le visible (d'un facteur d'environ 100) que le silicium cristallin, du fait de processus d'absorption des photons plus efficaces, dits directs.

Cela permet d'envisager la fabrication de cellules à l'aide de couches minces, de l'ordre du micron d'épaisseur. De plus, le silicium amorphe a-Si peut être déposé directement à basse température par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, par décomposition du silane (SiH_4). Tout cela permet de réduire significativement les coûts de production.

Sur un substrat de verre de vitre, on dépose d'abord une couche d'oxyde transparent conducteur (0,5 micron), puis une couche de a-Si de type n, une couche de a-Si semi-isolante, dite intrinsèque (au total 1 micron), et enfin une couche métallique arrière à base d'argent (l'éclairement étant réalisé à travers le support de verre).

Malgré des modules aux rendements plus faibles que le silicium cristallin, 10 %, cette filière tend à se développer dans un contexte de forte demande, et se positionne après les filières au silicium cristallin (4 %) de la production photovoltaïque.

La découverte récente d'autres formes structurales de silicium entre l'amorphe et le cristallin (polymorphe, microcristallin) susceptibles d'améliorer les rendements des modules autour de 12,5 % [Kazmerski 1982], constitue une base de développement d'une nouvelle filière couche minces.

1.2.1.3. Filières non silicium : CIGS et CdTe

Les recherches se sont aussi portées vers d'autres matériaux que le silicium, mieux adaptés à une utilisation en couches minces tout en délivrant de hauts rendements. Deux filières se sont imposées progressivement, l'une basée sur le tellure de cadmium (noté CdTe), et l'autre sur les alliages $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, (sélénure de cuivre, indium ou gallium noté CIGS). Des rendements records de 16,7 % pour CdTe et 20 % pour CIGS [Repins 2008] ont été obtenus (Figure 1.8).

1. Etat de l'art

Les cellules au CIGS sont constituées d'un empilement d'une couche métallique de molybdène, de 0,5 micron d'épaisseur, déposée sur du verre à vitre. Elle sert de contact arrière. Puis est déposée une couche CIGS de type p, d'environ 1,5 micron, qui absorbe la lumière. Suit une mince couche de CdS ou de ZnS (de plus en plus) d'environ 50 nm, et enfin une couche de ZnO de type n, d'environ 1 micron d'épaisseur, servant aussi de contact avant conducteur et transparent. Contrairement aux cellules a-Si, l'éclairement est fait par le dessus. Dans le cas du CdTe, une couche de CdS de type n est déposée sur du verre/SnO₂, puis une couche de CdTe de type p, d'environ 2 microns, et d'une couche de métal qui sert de deuxième contact. Ces résultats, tout à fait remarquables, compte tenu de l'utilisation de couches minces déposées sur verre comme pour le silicium amorphe, associés à la possibilité de fabrication de modules de grandes surfaces, ont conduit à l'émergence de ces deux nouvelles filières.

Les modules au CIGS, présentant des rendements de 11 % à 13 % (les rendements sont un peu plus faibles pour CdTe avec environ 8 % à 9 %) se positionnent au delà des modules au silicium amorphe et sont comparables, pour le CIGS, aux modules au silicium multicristallin.

Bien que bien moins développées que les filières au silicium, celles-ci montent néanmoins en puissance - l'émergence de la filière industrielle CIGS étant plus récente. Elles s'appuient sur des ruptures potentielles en termes de coût de production.

Des unités de production allant de 15 MWc/an à 100 MWc/an sont actuellement mises en opération au Japon et en Allemagne. Notons que la filière CIGS est étudiée en France, au sein de l'IRDEP sur la base d'une technologie de production du CIGS utilisant l'électrolyse, au lieu des technologies classiques de dépôt à partir de procédés sous vide - ce qui permettra un nouveau levier pour abaisser le coût de production. Dans le même esprit, une société américaine annonce la mise en place d'une filière basée sur la sérigraphie, avec des projets de plusieurs centaines de MW. Ces méthodes, particulièrement bien adaptées aux grandes surfaces sont rendues possibles grâce à la tolérance exceptionnelle du CIGS aux défauts structuraux et chimiques, contrairement au silicium. De nombreuses recherches visent à comprendre l'origine des propriétés de ces matériaux et à les optimiser.

La séquence de fabrication des modules en couches minces a-Si, CdTe et CIGS diffère complètement de celle des modules classiques au silicium. Elle est basée sur le principe de l'interconnexion monolithique où les cellules sont des bandes étroites isolées par gravure, et connectées en série entre elles par dépôt sélectif des contacts avant.

Toutes confondues, ces filières représentent à peine plus de 5% du marché photovoltaïque mondial actuel, mais certaines d'entre elles pourraient être amenées à se développer de façon importante dans les années à venir. Elles ont en commun un certain nombre d'atouts :

- Elles permettent de fabriquer des modules d'une surface plus importante (4 voire 6 m²), qui peuvent être ensuite découpés.
- Elles ne craignent pas l'échauffement qui peut faire chuter le rendement des modules au silicium cristallin autour de 60°C, ce qui les rend plus aptes à l'intégration.
- Elles captent mieux le rayonnement diffus et sont donc mieux adaptées à certains sites.
- En phase industrielle, leur coût est en principe moins élevé.

Mais présentent aussi certains inconvénients :

- industrialisation moins avancée,
- matières premières limitées et en concurrence avec d'autres usages,
- toxicité des matériaux,
- recyclage plus complexe,
- rendement plus faible pour l'instant.

Signalons enfin l'arséniure de gallium (GaAs) dont le haut rendement mais le coût très élevé conduisent à en réserver l'usage essentiellement au domaine spatial ou aux modules à concentration optique.

1.2.2. Approvisionnement de Si pour le PV

En 2008, 84% de la production PV utilise le silicium cristallin dérivé de poly-silicium comme matière première [Bartlett et autres 2009]. Le poly-silicium est du silicium purifié pour la fabrication de semi-conducteurs, au moins pur à 99.9999% ("six neuf") [Winegarner & Johnson 2006].

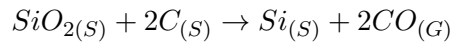
Le déséquilibre de l'offre et de la demande de silicium depuis 2005 a été provoqué non pas par un manque de silicium mais par un manque de capacité à purifier le silicium à un tel niveau et à un coût acceptable.

La production de silicium de grade solaire est complexe, la première étape de son élaboration consiste à réduire la quartzite en présence d'une source de carbone et de chaleur pour produire le silicium liquide qui une fois solidifié va donner le silicium métallurgique (Si-MG) avec une pureté de seulement 98,5% [Bradford 2008]. Le Si-MG est relativement bon marché et abondant. Cependant, il doit être traité pour donner le silicium de grade solaire en utilisant un des procédés connus. Les trois plus importants en 2008 étaient :

- le procédé Siemens (dépôt chimique),
- le procédé réacteur à lit fluidisé (FBR),
- le procédé amélioré de MG-Si pour donner du silicium « ultra-métallurgique » (UMG).

1.2.2.1. Silicium métallurgique MG-Si

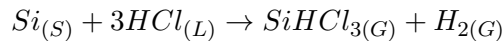
Le silicium est un semi-conducteur qui n'existe pas à l'état natif dans la nature, il est toujours sous sa forme oxydée (sable, quartzite). Le matériau de base utilisé pour l'extraction du silicium est un minerai nommé quartzite. Celui-ci est réduit par le carbone dans des fours à arc selon la réaction suivante :



On obtient alors un silicium de qualité métallurgique (MG-Si) qui contient de 1 à 3% d'impuretés, ceci dépendant de la qualité des matières premières utilisées. Les impuretés principales sont : Fe, Al, Ca, Ti et C.

1.2.2.2. Silicium électronique EG-Si

Le principal procédé de purification du silicium métallurgique en silicium électronique est le procédé Siemens. Dans ce procédé, en présence d'un catalyseur (le cuivre), le silicium est oxydé en trichlorosilane ($SiHCl_3$) dans un réacteur à lit fluidisé.



Les impuretés métalliques présentes au départ dans le silicium subissent la même transformation. Les produits obtenus sont alors condensés puis distillés de manière à ne récupérer que la fraction du distillat correspondant au trichlorosilane $SiHCl_3$. Le taux d'impuretés est réduit par un facteur de 10^4 à 10^5 . Le trichlorosilane est réduit par l'hydrogène à

1. Etat de l'art

1000°C et se dépose sous forme d'un barreau de silicium polycristallin en forme de U inversé long d'un mètre environ.

Un autre procédé de purification de silicium polycristallin est le FBR (réacteur à lit fluidisé). Le silicium est placé dans le réacteur dont les gaz porteurs et de réaction sont l'hydrogène et le trichlorosilane. Les gaz réagissent et le silicium se dépose sur les particules présentes dans le réacteur. Ces particules grossissent jusqu'à atteindre un poids limite pour ensuite tomber dans le conteneur prévu à cet effet. Cette méthode est très intéressante car elle permet d'optimiser le remplissage des creusets de tirage Czochralski. Ces deux méthodes de purification sont les plus importantes.

1.2.2.3. Silicium de qualité solaire SG-Si

Jusqu'au début du 21ème siècle, l'industrie photovoltaïque s'est satisfaite des rejets de silicium provenant de l'industrie électronique. Devant la croissance de l'industrie photovoltaïque et l'explosion du marché, la création d'une filière indépendante d'élaboration de silicium dédié au photovoltaïque s'est imposée. Le silicium, dit de qualité solaire est élaboré à moindre coût que celui de qualité électronique. Il est pur à 99,9999% et est obtenu à partir de Si-MG (pur à seulement 98.5%) par des purifications en phases gazeuse dite purification chimique, ou par voie métallurgique par plasma réactif.

1.2.3. Solidification du Si PV

Les procédés d'élaboration du silicium massif pour les applications photovoltaïques se divisent en deux catégories :

- La solidification de silicium monocristallin :
Les lingots obtenus sont sans défauts cristallographiques et ultra purs. Cependant leur coût de fabrication reste élevé. Le procédé le plus utilisé à presque 90% est le procédé de Czochralski (Cz), vient en second lieu le procédé par Fusion de Zone (FZ).
- La solidification du silicium Multi-cristallin :
Les procédés utilisés dans l'industrie sont nombreux. On cite : HEM, SILSO, SOPLIN, EMIX, POLIX. Ils sont tous basés sur le concept de la solidification dirigée de lingots ou de rubans.

1.2.3.1. Silicium monocristallin

Procédé Czochralski (Cz) Un germe monocristallin est trempé à la surface d'un bain de silicium contenu dans un creuset de silice. Ce germe est tiré à vitesse continue, le bain étant faiblement surchauffé. La solidification reproduit l'orientation cristalline du germe si la vitesse de tirage et la rotation du cristal sont bien contrôlées. La vitesse de tirage dépend du diamètre du lingot. Elle varie entre 12 et 3 $\mu m.s^{-1}$. L'opération produit une billette de silicium monocristallin avec une très faible densité de dislocations ($< 10^2 cm^2$). La contamination par l'oxygène à cause du creuset en silice, est l'un des points faibles de la méthode Cz.

Procédé Fusion de Zone (FZ) Le principe de cette méthode consiste à faire fondre une petite tranche d'un lingot polycristallin cylindrique grâce à une spire d'induction mobile (Figure 1 -11). La bobine se déplace verticalement, depuis le bas du lingot où se trouve un germe cristallin. On tire un monocristal à partir de la zone fondue.

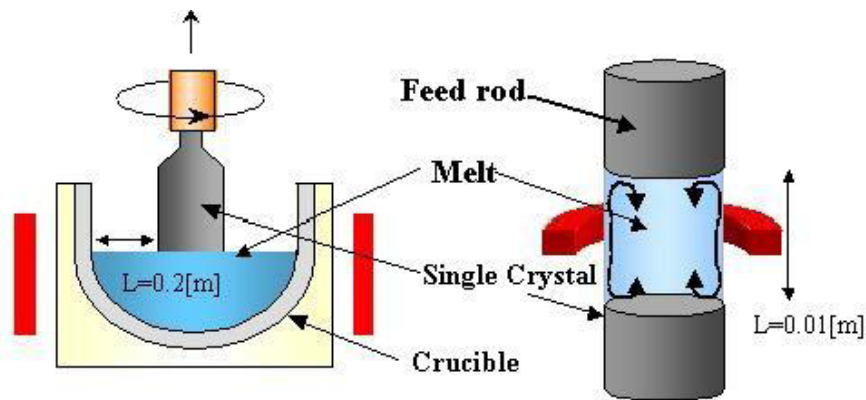


FIGURE 1.9.: Schéma des deux méthodes de solidification pour le Si monocristallin CZ et FZ

L'intérêt de cette méthode est que les lingots de silicium produits sont très purs et ont une teneur en oxygène de 10 à 100 fois plus faible que dans le cas de la méthode CZ, mais son coût reste trop élevé pour les applications photovoltaïques.

1.2.3.2. Silicium multi-cristallin

Creuset froid ou coulée continue Le principe de fusion, en creuset froid inductif, a été décrit, pour la première fois, en 1961 par [Schipperleit 1961]. Le tirage en creuset froid inductif est un procédé mis au point par le laboratoire EPM, en collaboration avec le centre de recherche de Cezus, à Ugine, pour des alliages électro-conducteurs.

Il est composé d'un creuset froid inductif dans lequel le silicium est fondu. Un courant alternatif traversant les spires inductives produit des courants induits dans le silicium, qui par effet Joule augmentent sa température jusqu'à la température de fusion et au delà. Le champ électromagnétique ainsi créé repousse le silicium liquide des parois et permet d'effectuer une solidification sans contact. L'initiation de la fusion est réalisée par l'utilisation d'un bloc de graphite, qui sert aussi de support au lingot lors de la phase de tirage.

Cette technique permet de préserver la qualité du matériau tout en assurant une bonne homogénéité et un contrôle de la structure de solidification à grains fins. Ce procédé qui fonctionne en continu permet d'obtenir des lingots de la taille de 350x350x1000mm après découpe avec des vitesses de tirage de l'ordre de $50\mu m.s^{-1}$ et donc un rendement de production de 25kg/h.

Méthodes Bridgman Toutes les méthodes de croissance de type Bridgman ou encore de solidification dirigée font appel au refroidissement progressif de la phase liquide à partir de l'une de ses extrémités, jusqu'à solidification totale. En pratique le bain fondu est contenu dans un creuset. Le refroidissement peut s'accomplir de différentes façons donnant lieu à diverses méthodes. Celles-ci comportent de nombreuses variantes liées à la disposition (horizontale ou verticale) de l'appareillage, et donc un mouvement d'interface solide-liquide différent, ou liées à l'état initial de la charge (charge fondue totalement ou partiellement à un instant donné).

- Déplacement du creuset dans un gradient de température (méthode Bridgman classique)
- Déplacement du four, le creuset restant fixe (POLIX et HEM)

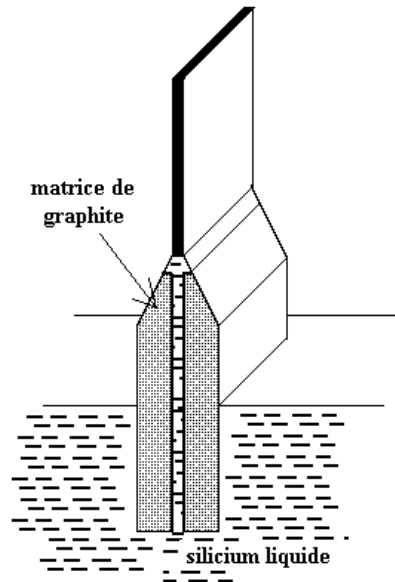


FIGURE 1.10.: Tirage d'un ruban de silicium en filière (méthode EFG)

- Déplacement d'un gradient de température par abaissement de la température de consigne, le creuset étant positionné dans une zone de gradient thermique du four
- Déplacement d'écrans, le four et le creuset restant fixes; refroidissement crée par un flux gazeux ou un doigt froid en partie basse du creuset.

L'ajout d'une spire d'induction à haute fréquence présente l'intérêt d'augmenter le phénomène de ségrégation, conduisant à une ségrégation de la plupart des impuretés métalliques en haut du lingot solidifié.

Une caractéristique essentielle commune à ces techniques consiste en un contact permanent d'une partie de l'interface solide-liquide avec les parois du creuset. Elle entraîne certains avantages (la forme du cristal dépend de la forme du creuset) mais aussi des inconvénients (le contact du cristal avec le creuset crée des contraintes internes au cristal, de plus les parois du creuset sont des centres de nucléation et de pollution). Le choix du contenant (géométrie et état de surface) est par conséquent primordial. En général, il s'agit de creuset en silice frittée et revêtue de poudre de Si_3N_4

Rubans Ils représentent un peu plus de 2% du marché. Il s'agit d'une variante qui s'est beaucoup développée depuis les années 1980. Cette technique permet de tirer des rubans de silicium de la dimension voulue directement au départ de la phase liquide. On économise ainsi de la matière et l'opération de découpe. Par contre, la purification est moins poussée et la cristallisation moins bonne, ainsi que l'uniformité et l'état de surface. Le rendement est équivalent à celui du multicristallin.

L'intérêt principal de cette nouvelle filière est d'éviter les pertes de découpe des lingots, de développer des cellules solaires à faible coût, de réduire l'épaisseur des wafers tout en augmentant leur rendement, et bien sûr d'augmenter la productivité.

Ce procédé est donc peu utilisé. Il existe plusieurs méthodes. Les procédés rubans se divisent en deux grandes catégories selon différents critères : les procédés de tirage vertical et les procédés de tirage horizontal sur substrat. La Figure 1.10 illustre l'une d'elles.

Conclusion Les perspectives ouvertes par la conversion photovoltaïque sont très importantes et variées. C'est un domaine en pleine ébullition tant au niveau industriel qu'au

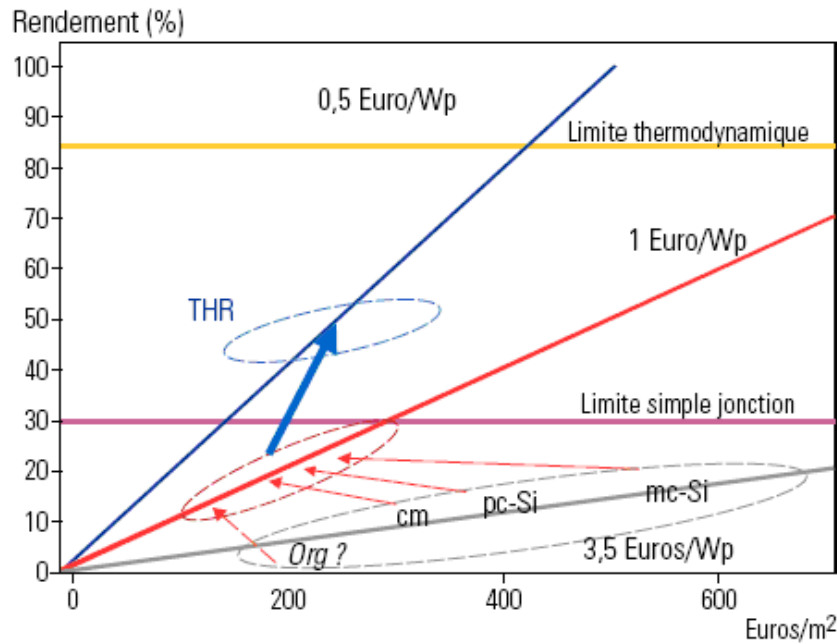


FIGURE 1.11.: Stratégies de réduction des coûts de l'électricité photovoltaïque [J.-F. Guillemoles]

niveau de la recherche. Tout d'abord autour de la filière principale au silicium, mais aussi dans la filière des couches minces non silicium, puis dans de nouvelles filières exploitant des concepts ou matériaux nouveaux et enfin dans l'émergence d'une recherche sur les très hauts rendements.

Afin de faire face à l'augmentation de la production (43 % l'année dernière), de réduire le coût des matériaux et d'augmenter le rendement, l'automatisation, l'optimisation des procédés cellules, la mise en place de nouveaux procédés de purification et de solidification occupent une place importante dans la filière silicium cristallin. La Figure 1.11 illustre la stratégie globale des recherches sur le photovoltaïque, elle fait apparaître les différentes options et les perspectives à moyen et long termes. Celles-ci résulteront à la fois d'un abaissement des coûts et d'une augmentation du rendement.

Les lignes obliques représentent l'objectif économique en Euro/W. La stratégie consiste à diminuer le coût en Euro/m^2 ou à augmenter le rendement, de préférence les deux. Les flèches indiquent les objectifs, par exemple le rendement du silicium multicristallin plafonne. Il faut donc diminuer les coûts. L'utilisation des multi-jonctions "troisième génération" permettra encore d'améliorer les résultats.

Le prochain paragraphe traitera de la microstructure de grains, des défauts cristallographiques dans le silicium multicristallin et leurs impacts sur les propriétés du matériau.

1.3. Propriétés cristallographiques du silicium multicristallin

La microstructure de grains du silicium est un paramètre important en particulier dans le domaine photovoltaïque où elle influe sur le rendement de la conversion des cellules solaires, à travers le piégeage et la recombinaison des porteurs minoritaires et par l'interaction avec les impuretés.

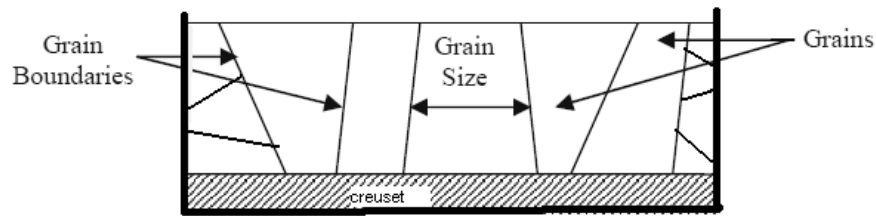


FIGURE 1.12.: Schéma de la structure générale dans un lingot de silicium photovoltaïque au cours de la croissance

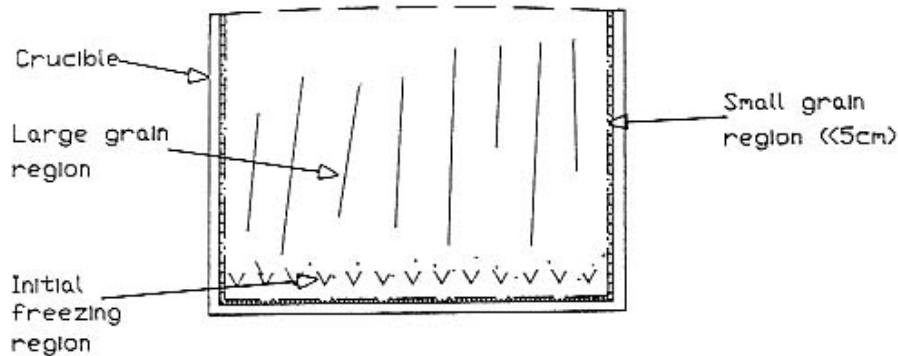


FIGURE 1.13.: Différentes structures présentes dans un lingot de silicium multicristallin [Bernneman 1988]

La microstructure de grains est constituée essentiellement de joints de grains, de macles et de grits. Ces caractéristiques structurales ont été étudiées depuis 50 ans pour leurs rôles déterminants dans les propriétés des matériaux.

Le silicium multicristallin peut être vu comme une structure intermédiaire entre deux états extrêmes. En particulier, il peut exister des phases constituées de l'état cristallin et de l'état amorphe, c'est ainsi que l'on définit le silicium multicristallin : ce matériau est constitué de grains monocristallins séparés entre eux par des joints de grains qui peuvent être cohérents ou incohérents, et dans ce cas il existe une phase amorphe au joint de grains (Figure 1.12).

1.3.1. Structure cristallographique du silicium

Une meilleure compréhension des propriétés physiques du silicium passe par l'étude de sa structure cristallographique. Le silicium, comme le germanium et la forme diamant du carbone, a une structure de type « diamant » (Figure 1.14), forme dérivée de la structure cubique faces centrées (CFC), avec un paramètre de maille de 0,357nm.

Il s'agit de deux réseaux cubiques à faces centrées, décalés dans la direction de la grande diagonale du cube, d'un quart de sa longueur. Les atomes occupent le centre, les sommets, les centres des faces du cube ainsi que quatre des huit sites tétraédriques que compte la maille de la structure cubique à faces centrées.

Chaque atome de silicium est entouré de quatre proches voisins avec lesquels il présente des liaisons de type covalent. En raison du caractère localisé de ces liaisons, le silicium est un matériau isolant, à l'état parfait, à 0°K.

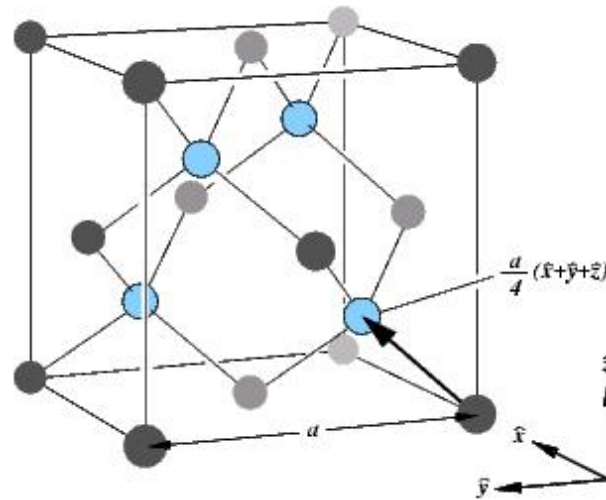


FIGURE 1.14.: Structure cristallographique de type “diamant”

Le silicium est un matériau fragile à température ambiante, ductile à haute température. En effet la localisation des liaisons induit un fort frottement du réseau cristallin car le passage d’une dislocation entraîne une modification de la répartition électronique ce qui n’est possible qu’à haute température. Il présente une très forte variation de ses propriétés physiques et électriques au point de fusion. En effet, l’accroissement de la compacité, à l’état liquide, entraîne l’augmentation de nombre d’atomes premiers voisins (10 au lieu de 4), par conséquent la liaison covalente perd son orientation.

La densité du silicium solide (2,33) est plus faible que celle du silicium liquide (2,52) qui se comporte alors comme un métal (Annexe C).

1.3.2. Microstructure de grains dans le silicium

Chacun des deux composants du silicium multicristallin - grains et joints de grains - possède des caractéristiques propres que nous rappelons :

1.3.2.1. Le grain

Le grain peut être défini par sa taille et par sa qualité cristalline. Il constitue l’unité structurale de la microstructure, qui se décompose en deux types : colonnaire et équiaxe. Ces structures apparaissent à un instant bien précis de la solidification.

- Structure colonnaire : la croissance des grains est orientée dans le sens de la solidification, leur longueur est supérieure à l’épaisseur de la cellule, leur diamètre est centimétrique, tant qu’il y a des grains colonnaires dans le lingot on s’approche du rendement du monocristal.
- Structure équiaxe ou “grits” : C’est une microstructure de grains très fins et d’orientations aléatoires de taille inférieure à 1mm, ces structures provoquent une baisse du rendement de la cellule ainsi que des problèmes au moment de la découpe des lingots en wafer, ces wafers sont alors defectueux. Les grits apparaissent à cause des précipités de Si_3N_4 et du SiC . Cette structure et ses conditions d’existences ont été largement étudiées par [Beaudhuin 2009] et un modèle sur la transition colonnaire-équiaxe a été développé par [Mangelinck Noel Duffar 2008].
- Structure de bord : cette microstructure est observée aux angles et près des parois du creuset et montre une orientation aléatoire de petits grains. Cette microstructure est caractérisée par une forte concentration en impuretés.

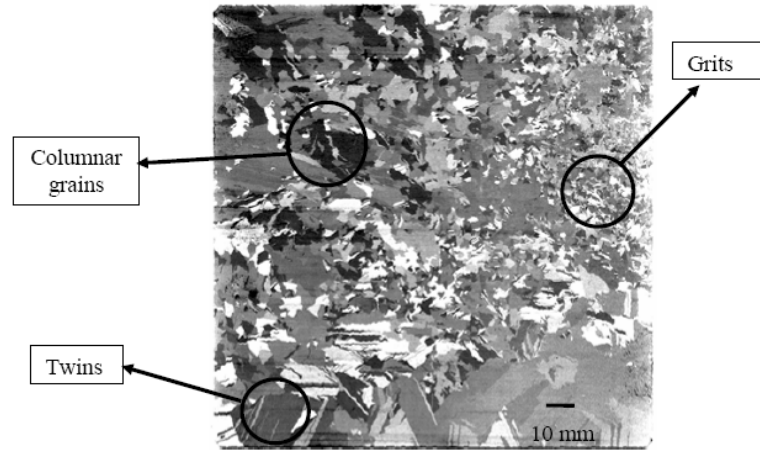


FIGURE 1.15.: Microstructure de grains dans un wafer de Si défectueux

- Structure de transition : Elle apparaît entre les différentes zones. Cette structure prend en compte, en particulier la transition colonnaire-équiaxe (Figure 1.15).
- De plus de nombreuses macles sont couramment observées.

Les procédés d'obtention du silicium multicristallin ne permettent pas d'obtenir du silicium de grande qualité cristalline, c'est-à-dire exempt de défauts. Ces défauts peuvent être en pratique des dislocations, des macles et des grains.

Les dislocations induisent l'apparition de liaisons pendantes, qui sont électriquement actives. Quant aux macles, elles n'induisent pas de défauts électriquement actifs dans le grain mais peuvent diviser le grain en plusieurs feuilles de macles. La densité de ces défauts va donc déterminer la qualité du grain. En ce qui concerne les feuilles de macles, ce sont leur taille mais surtout leur orientation cristallographique qui les caractérisent. Suivant que l'on observe ou non une orientation cristallographique prépondérante, le Si multicristallin sera texturé ou pas.

1.3.2.2. Les macles

Un cristal peut être considéré comme un empilement régulier de plans suivant un certain motif qui se répète indéfiniment : c'est une séquence d'empilement.

Dans le silicium la structure est de type cubique faces centrées, la séquence d'empilement des plans $\{111\}$ est de type $[ABCABC \dots]$. Une macle est un défaut d'empilement occasionné par une transformation locale de la séquence $[ABCABC \dots]$ en une structure symétrique $[CBACBA \dots]$ au cours de la solidification au niveau de l'interface solide-liquide [Billig 1954]. La séquence résultante est $[\dots ABCABC ACBACBA \dots]$.

Le plan A est un plan de maillage (Figure 1.16). Par conséquent, on obtient un changement d'orientation cristallographique par rapport au plan de maillage dans le cristal initial. Le maillage successif permet alors de générer des grains avec différentes orientations liées au grain initialement maillé. Ce phénomène est étudié en détail dans [Lyubalin 1981] et [Komninou 1982].

Cette transformation à l'échelle de la maille peut être traduite par une relation de maillage et à l'échelle du cristal comme une rotation de la partie basse du cristal par rapport à la partie haute de 60° (équivalent à 180°) autour de la perpendiculaire au plan d'empilement. Selon le modèle de réseau de site de coïncidence (CSL) - (Annexe B) - on obtient la macle

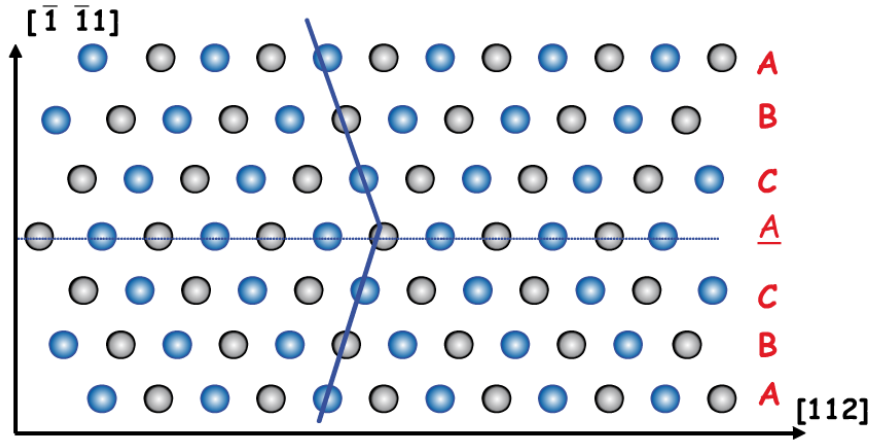


FIGURE 1.16.: Représentation schématique d'une macle dans le réseau cubique faces centrées

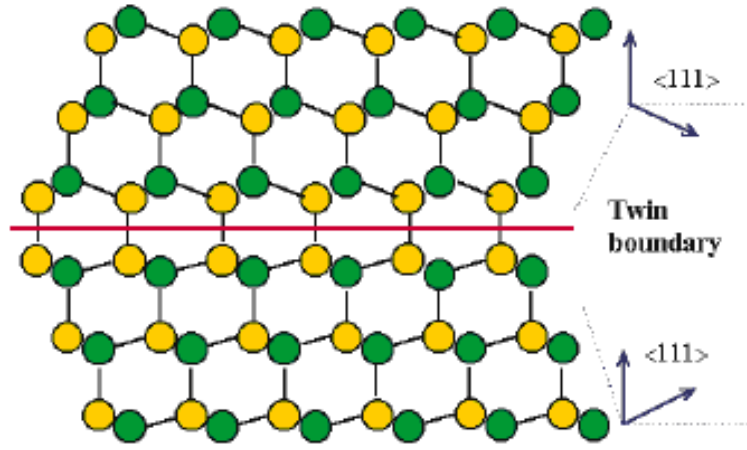


FIGURE 1.17.: Schéma d'un cristal maclé

$\Sigma 3$ de plan de cristallisation $\{111\}$, on peut définir la même macle par d'autres opérations cristallographiques.

Le joint de macle est un plan de symétrie miroir pour les réseaux de feuilles de macles. L'arrangement des atomes au niveau de ce plan se fait sans modification de la longueur des liaisons atomiques ni de l'angle (Figure 1.17). Seul le second voisin, qui change dans ce plan, explique la faible énergie de surface d'un joint de macle ($0,06 \text{ J.m}^{-2}$, [Bristowe 1999]).

Voigt [Voigt 1988] et Gallien [Gallien] ont observé qu'environ la moitié des joints de grains dans le silicium multicristallin sont en réalité des joints de macle $\Sigma 3$ ou d'ordre supérieur, c'est-à-dire $\Sigma 9$ ou $\Sigma 27$, etc.

La Figure 1.19 montre que l'intersection de deux joints de macle $\Sigma 3$ génère un joint de macle $\Sigma 9$.

Au cours de la solidification du silicium seules les macles cohérentes de plan de symétrie $\{111\}$ $\Sigma 3$ sont obtenues [Buzynin 1988]. Cela s'explique par le fait que les macles $\Sigma 3$ peuvent apparaître spontanément au cours de la solidification vu leur faible énergie de sur-

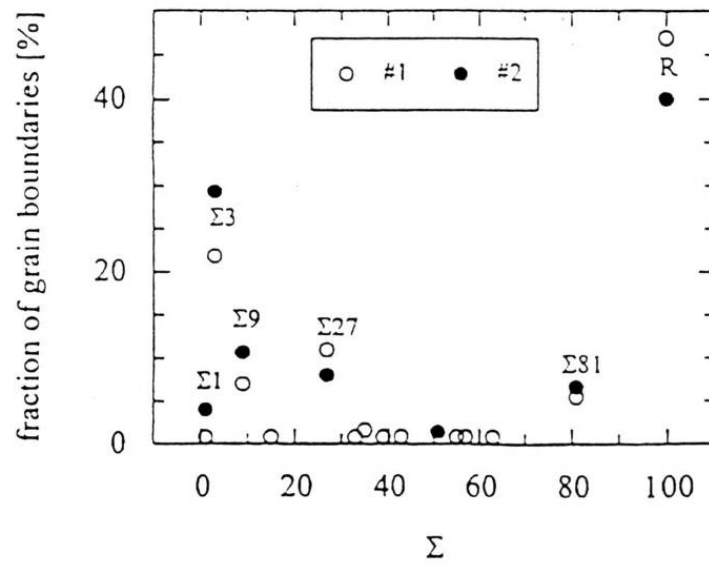


FIGURE 1.18.: Pourcentage des joints de macles et des joints de type R (R : aléatoires) dans deux wafers [Voigt 1988]

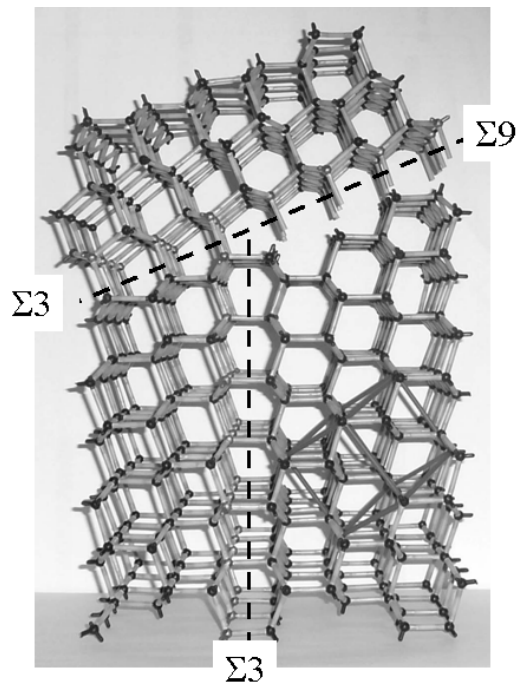


FIGURE 1.19.: Structure de macles $\Sigma 3$ consécutives le long d'un axe commun $\langle 110 \rangle$ [Duffar 2010]

face. Les défauts d'empilement comme les macles ont une grande probabilité de germination sur les plans $\{111\}$ comparées à d'autres plans de cristallisation [Rai-Choudhury 1971]. Il y a quatre directions possibles de maclage correspondant aux 4 plans de la famille $\{111\}$.

Selon [Billig 1954], le maclage se produit pendant la croissance parce que le cristal a une tendance à aligner les plans $\{111\}$ avec le gradient thermique, afin de favoriser la croissance le long du plan $\{111\}$. [Csepregi 1978] a exprimé une idée similaire pour expliquer la croissance des plans $\{111\}$ dans les couches minces de Si amorphe recristallisé. Ceci est soutenu par le maclage observé dans les cristaux de Ge désalignés de 10° par rapport à $\langle 111 \rangle$ [Bolling 1956]. La même chose se produit dans le silicium [Kitamura 2005] : un joint de grain désaligné de $3,5^\circ$ par rapport à $\Sigma 3$ change son orientation, pendant la croissance, afin de mieux correspondre à la maille élémentaire du réseau de coïncidence CSL (Annexe B). Un joint de grain désaligné de 7° par rapport à $\Sigma 3$ diminue son énergie en générant un compagnon de la macle $\Sigma 3$. Un joint de grain peut aussi se décomposer en deux macles cohérentes comme observé dans les rubans [Grabmaier 1990]. Dans le silicium multicristallin le joint de macle $\Sigma 3$ se décompose en une succession de facettes de plan (111) et de plan (121) [Komninou 1991]. [Usami 2007] a observé que les joints de grains ont tendance à tourner pendant la croissance pour les mêmes raisons citées ci-dessus.

Dans le procédé Czochralski de la croissance du silicium, différents facteurs sont responsables de l'apparition des macles : la présence de particules étrangères [Billig 1954], les fluctuations de la température, les fluctuations des vitesses de croissance, la courbure d'interface solide-liquide, la surfusion thermique ou constitutionnelle [Bolling 1956, Borle 1972, Buzynin 1988] et les divers types d'impuretés ou dopants et leurs concentrations en dopants [Buzynin 1988]. Tous ces facteurs ont également été signalés dans le cas des procédés de croissance dirigée du silicium [Buzynin 1988, Hurle 1995]. Selon [Buzynin 1988], la croissance de la macle se produit sur le plan (111) dans la direction de $\langle 112 \rangle$ mais elle est interrompue si la croissance se produit dans la direction opposée $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$.

La génération des macles est toujours associée à la présence de facettes à l'interface solide-liquide [Buzynin 1988]. Ceci est confirmé par [Pohl 2010] qui montre par simulation numérique (dynamique moléculaire) que les macles apparaissent seulement quand l'interface est facettée au niveau de la jonction joint de grain – interface de solidification. Le maclage se produit lorsque le germe critique montre une orientation maclée sur facette. La probabilité de nucléation W d'un germe maclé est donc :

$$W = W_0 e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$$

Où ΔG est l'énergie classique du germe maclé, elle prend en compte l'énergie de surface de l'interface de macle et de la surfusion de la facette. Pour le Si une estimation de W montre qu'une surfusion de 30K sur la facette est nécessaire pour la génération d'une macle, ce qui est beaucoup plus élevé que la surfusion obtenue expérimentalement.

- Le maclage dans le procédé Czochralski est dû à la présence des facettes au niveau de la ligne triple solide-liquide-vapeur (TPL) d'après [Borle 1972]. Ce problème est souvent rencontré dans le tirage des monocristaux semi-conducteurs [Chen 1990, Hurle 1995, Koh 1995] où il affecte notablement la productivité.
- Dans les procédés de croissance dirigée du silicium monocristallin, de nombreuses macles sont observées dans les wafers, montrant que le maclage se produit dans différents endroits sur l'interface solide-liquide. Il apparaît en fait au point triple solide-liquide-vapeur si celui-ci est facetté, car la nucléation des macles nécessiterait une surfusion élevée au centre d'une facette [Hurle 1995, Voronkov 1975].

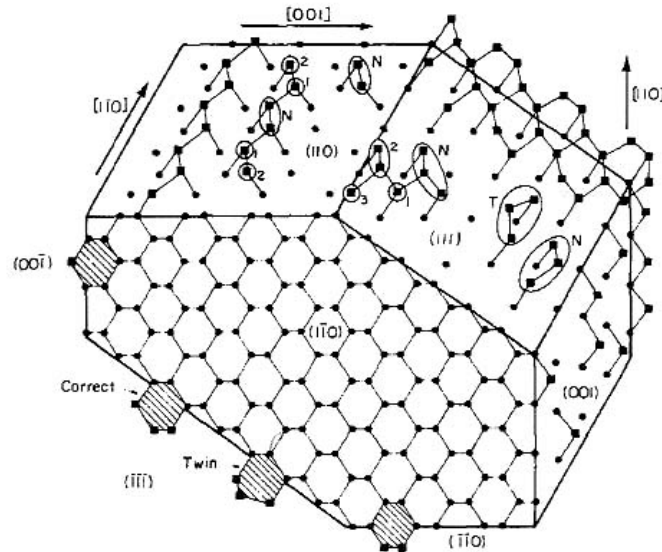


FIGURE 1.20.: Divers modes d'ajout d'un atome sur certains plans d'un cristal de silicium. T désigne un germe maclé et N un germe bien orienté [Drosd 1982].

- Il est important de noter que les grains contenant plusieurs macles $\Sigma 3$ montrent une faible densité de dislocations. [Stokan 2010] explique cela par le fait que leurs facettes présentent une grande surfusion. Toutefois, en raison de la nature insaturable des macles, la surfusion serait limitée à 0,4K [Stokan 2010].

A l'échelle atomique, plusieurs modèles de la croissance du Si et la possibilité de maclage associée ont été proposés. [Drosd 1982] a donné une bonne explication de ces modèles. La figure 1.20 montre comment les atomes sont ajoutés aux différentes faces d'un cristal de silicium. Un critère communément admis est que les atomes font partie du cristal lorsque deux liaisons pendantes ont été saturées, en raison de leur orientation fixe, la moitié des liaisons sont satisfaites et cela est en accord avec le fait que l'énergie de surface par atome est la moitié de la chaleur latente de fusion [Faust 1962]. On peut voir sur la figure 1.20 que les atomes simples peuvent être ajoutés sur une face (001), des paires d'atomes sur une face (110) et des triplets d'atomes sur une face (111). Ceci est en accord avec les vitesses de croissance mesurées par rapport à l'orientation, lors de la recristallisation du silicium amorphe [Drosd 1982] :

$$V(100) = 2.3 \times V(110) = 20 \times V(111)$$

En se basant sur ces modèles, il est possible d'imaginer comment les couches sont empilées, en ajoutant des atomes numérotés 1, 2, 3 sur les faces (111) et (110) de la figure 1.20. On peut constater que les macles $\Sigma 3$ facilitent la croissance parce que seulement une paire d'atomes est nécessaire au lieu d'un triplet (Figure 1.21-Droite). Cependant la Figure 1.21-Gauche, montre que la croissance est plus facile dans la direction $\langle 112 \rangle$ (un seul atome est nécessaire pour l'avancement dans cette direction, mais des paires d'atomes (N) devraient nucléer dans la direction opposée afin de faire avancer cette couche monoatomique) et alors seulement le joint de macle Figure 1.21-Droite, est efficace pour améliorer la croissance.

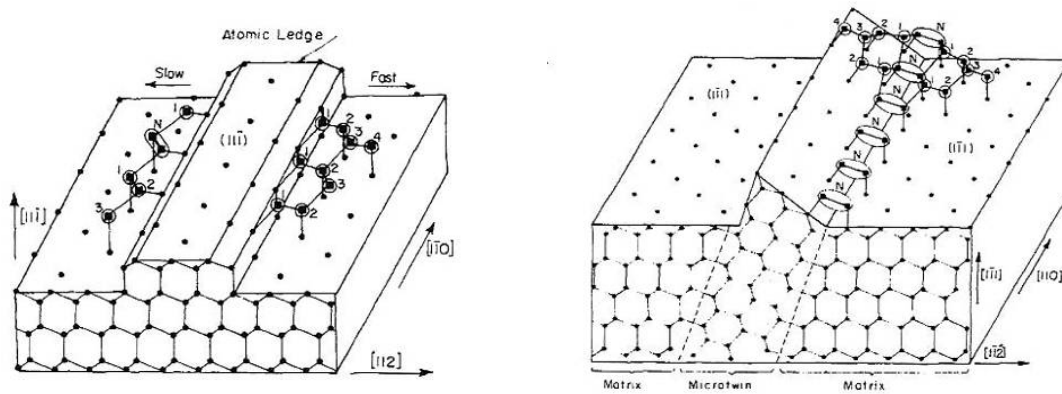


FIGURE 1.21.: Processus de croissance sur la face (111) dans le cas d'un cristal maclé de silicium [Drosd 1982].

Gauche : différence entre les vitesses de croissance suivant les directions [112].

Droite : amélioration de la croissance par le maclage

1.3.2.3. Le joint de grains

Dans le domaine de la croissance cristalline des semi-conducteurs, on cherche à fabriquer des monocristaux. Mais on observe souvent la création d'un matériau multicristallin. Lors de la croissance d'un cristal dans un creuset par la méthode Bridgman, il y a deux types d'explications à la formation des grains, et par conséquent des joints de grains.

Origine des joints de grains

- La germination sur les parois du creuset : des germinations parasites sur les parois du creuset sont à l'origine de l'obtention d'un état multi-cristallin. Il y a compétition entre la germination homogène à l'interface solide-liquide et la germination hétérogène sur les parois latérales du creuset. Cela dépend de l'angle entre l'interface solide-liquide et le creuset, à la ligne triple solide-liquide-creuset dit angle de contact.
A priori, la germination sur les parois du creuset est impossible, puisque les parois en contact avec le liquide sont plus chaudes que le solide. Ce paramètre est le résultat de l'équilibre des énergies de surface à la TPL et dépend à la fois du matériau solidifié et de la paroi du creuset. Cependant, si les énergies de surface creuset-silicium sont différentes et si le liquide est surfondu, il peut germer sur les parois, mais aucune valeur de ces énergies n'est connue pour le Si, ce qui rend difficile les investigations pour ce matériau [Duffar 2010].
- Les maclages successifs (Figure 1.19) : Le grain peut également se produire par incorporation d'un germe mal aligné à l'interface solide-liquide, mais, comme nous l'avons vu dans la partie ci-dessus (1.3.2.2 Les macles), il est probable que seul le maclage soit responsable de l'apparition de ce type de grain au cours de la croissance du silicium. Dans la littérature, on ne trouve pas d'articles sur la génération de grains pendant la croissance, à l'exception de l'apparition de la macle {111} dans le tirage Cz.
- La germination hétérogène sur des particules de précipités dans un liquide fondu est aussi un mécanisme responsable de l'apparition des grains. Ce phénomène, qui s'apparente à la transition colonnaire-équiaxe, a été largement étudié en laboratoire et ne sera pas abordé dans ce travail [Mangelinck Noël 2007].
- L'endommagement mécanique : Il apparaît des contraintes thermo-élastiques au sein du cristal, dues à la différence de comportement du cristal et du creuset au cours du

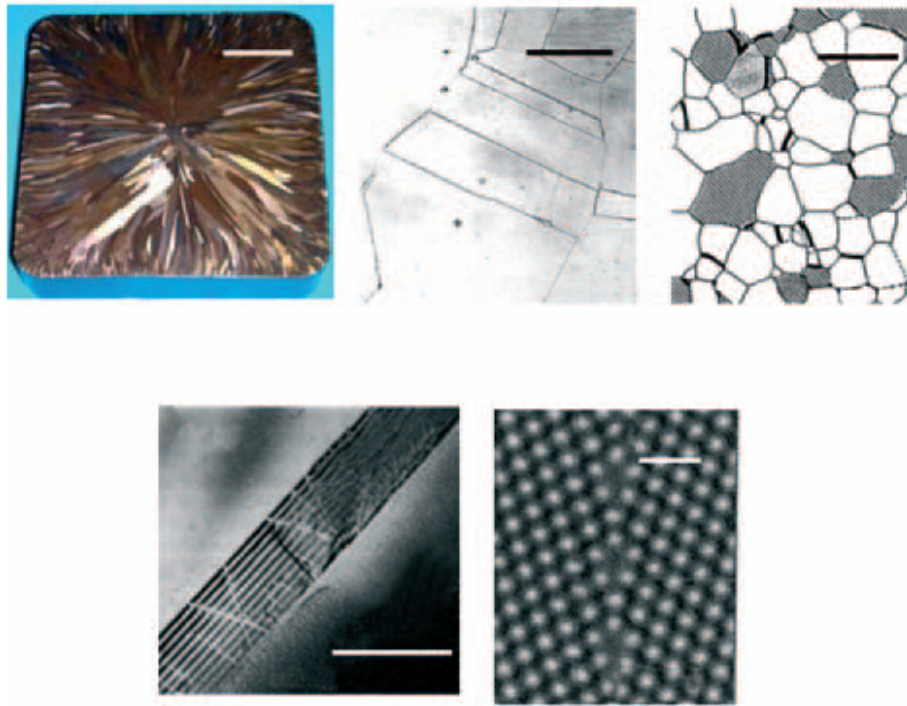


FIGURE 1.22.: Observations des joints de grains à différentes échelles [Priester 2006]

a) lingot (macrostructure), b) microstructure à l'échelle microscopique, c) mésostructure, d) microstructure électronique, e) bi-cristal (structure atomique)

refroidissement. Des dislocations s'accumulent au sein du cristal conduisant à la formation de grains et de sous-grains. A partir d'une certaine densité de dislocations, un joint de grains se forme. Seule la contrainte de la pression hydrostatique s'applique sur l'interface solide-liquide. Pour les matériaux très plastiques à la température de fusion, comme par exemple HgI_2 , cela peut avoir un effet sur les dislocations créées dans le cristal. Cependant cette pression est négligeable dans les matériaux plus conventionnels. Donc le procédé de solidification en lui-même ne peut générer de dislocations, ni de sous-grains et joints de grains. Les dislocations surviennent après la solidification, et pendant le refroidissement ou à cause de l'adhérence possible sur les parois du creuset. Les dislocations sont facilement générées dans le cristal, surtout à proximité du point de fusion où la plasticité est accrue.

- Enfin il a été montré [Pirrez] que le maclage à l'état solide n'est pas possible dans le cas du silicium.

Description des joints de grains Les joints de grains sont des éléments majeurs constitutifs des matériaux cristallins. Ils jouent un rôle important dans les propriétés des matériaux. Ils sont à la fois des sources et des pièges pour les défauts et les dislocations. Ils jouent également un rôle important dans la déformation plastique puisqu'ils peuvent induire ou capter des dislocations sous l'effet d'une contrainte.

Une bonne connaissance des joints de grains requiert donc une approche à plusieurs échelles allant de l'atome à l'échantillon multicristallin (Figure 1.22).

On peut donc définir le joint de grains selon certains critères que l'on peut résumer comme ceci :

- Description mécanique : s'agissant d'un défaut par rapport au monocristal, un joint

	Paramètres macroscopiques		Paramètres microscopiques	
	Nombre	Type	Nombre	Type
Opération d'interface	2	Axe de rotation [uvw]	2	Translation dans le plan du joint t_1 et t_2
	1	Angle de rotation q	1	Expansion normale au plan t_3
Plan d'interface	2	Orientation du joint n	1	Position du plan d , $d < n$

TABLE 1.1.: Les neuf degrés de liberté d'un joint de grains

se forme par introduction de déformations locales dont l'organisation conduit à la description mécanique du joint de grain en termes de dislocations.

- Description atomique : cette description est étroitement liée à la description mécanique, sachant qu'un défaut cristallin est une rupture de périodicité dans l'arrangement atomique.
- Description géométrique : le joint est défini et décrit géométriquement par l'extension des outils de la cristallographie au bi-cristal.

Dans une zone où il y a interpénétration de deux structures périodiques, il est logique d'envisager la préservation d'un certain ordre géométrique. Déterminer cet ordre requiert, tout d'abord, de préciser les paramètres de la transformation qui relie les deux cristaux. A partir de là, on peut décrire le réseau du bi-cristal qui, à l'instar du réseau du cristal et de ses imperfections, permet d'approcher la structure du joint. Mais un joint n'existe qu'en présence d'un plan et il est nécessaire de prendre en compte la position de ce plan dans la région inter-granulaire pour décrire complètement l'objet "joint de grains" [Priester 2006].

On peut résumer les paramètres en trois types :

Paramètres géométriques : un joint de grains sépare deux cristaux reliés l'un à l'autre par une équation de la forme :

$$X_2 = \frac{A}{t} G_1 X_1 \quad (1.1)$$

Avec :

- X_1 et X_2 vecteurs définissant des points homologues dans les cristaux (1) et (2),
- A transformation linéaire homogène,
- t vecteur de translation rigide du cristal (2) par rapport au cristal (1),
- G_1 toute opération du groupe d'espace du cristal (1).

Neuf paramètres géométriques ou degrés de liberté sont nécessaires pour décrire un joint de grains (tableau 1.1) :

Bi-cristallographie : Lors de la formation de deux cristaux, les atomes de chacun des cristaux conservent leur position loin du plan du joint. Cependant des relaxations interviennent au voisinage de ce plan, permettant de préserver au mieux deux invariants : le réseau du cristal et un réseau commun aux deux cristaux dit "réseau de coïncidence" utilisé dans la description des macles (Annexe B).

Géométrie du joint de grain et énergie inter-granulaire : La présence d'un joint de grains entraîne une augmentation de l'énergie de l'ensemble bi-cristallin par rapport à celle du cristal parfait. L'énergie libre E_j ou γ d'un joint de grain, souvent exprimé en $J.m^{-2}$, est donnée pour un matériau pur par :

$$E_j = \frac{\partial G}{\partial A_{T,P}} \quad (1.2)$$

Avec :

1. Etat de l'art

G	énergie de Gibbs,
A	surface du joint de grains,
$\{T, P\}$	température et pression.

Une classification des joints de grains a été établie à partir de l'évolution de leur énergie calculée en fonction de leurs paramètres géométriques.

Des valeurs des énergies des joints de grains dans le silicium sont données dans l'annexe A.

Dans ce travail nous nous intéresserons à la description des joints de grains en termes d'énergie.

1.3.2.4. Influence des paramètres du procédé sur les microstructures de grains et leurs évolutions

Le paramètre déterminant dans le procédé de solidification du silicium est l'évolution du champ de températures au cours de la croissance du lingot. [Bernneman 1988] a observé que le flux de chaleur vertical donne des grains orientés verticalement, conduisant à un bon rendement PV, cependant une mauvaise isolation thermique des parois latérales du four cause un flux de chaleur latéral ce qui perturbe l'orientation des grains.

Les joints de grains ont une tendance à croître perpendiculairement à l'interface solide liquide, ce qui impacte l'orientation et l'alignement des grains suivant le gradient thermique. Ce comportement des joints de grains permet de déduire l'historique de la morphologie de l'interface solide-liquide. Cependant aucune explication claire du phénomène n'a été donnée.

Un flux de chaleur bien contrôlé diminue également les contraintes thermiques dans le lingot, par conséquent la qualité en termes de dislocations est améliorée. Il permet également de contrôler la distribution des impuretés [Wu 2008]. De nombreuses études ont été menées confirmant l'impact de ce paramètre sur la structure de grains et les propriétés de la cellule, il s'est avéré qu'une interface plane solide-liquide donne des grains bien orientés verticalement dans le sens de la croissance avec une faible densité de dislocation [Schätzle 1993, Khattak 1995, Hässler 1998, Lissalde 2007].

Ces constatations ont été prises en compte dans les procédés de solidification en effectuant des simulations numériques du transfert de chaleur, ainsi que l'écoulement dans le liquide, la distribution des contraintes et des impuretés dans le four entier afin d'améliorer le flux de chaleur et la qualité du Si [Delannoy 2007, M'Hamdi 2007, Miyazawa 2008, Liu 2008, Chen 2008, Wu 2008].

L'effet direct du transfert de chaleur sur la microstructure de grains n'est pas connu, il est seulement discuté en termes de forme de l'interface. Quelques articles donnent la valeur optimale du gradient thermique lors de la croissance (il est généralement faible, environ 10 K/cm [Delannoy 2007] ou 20 K/cm [Fujiwara 2006-1]. Les valeurs les plus basses calculées [Wu 2008] sont de 2 K/cm par la technique de DSS et 1,5 K/cm pour la technique HEM). Un seul article étudie l'effet du gradient thermique sur les grains, dans le cas des grits, dont on peut diminuer l'apparition en augmentant le gradient [Mangelinck Noël 2007].

En effet, le gradient thermique, la vitesse de croissance et la composition chimique constituent les paramètres-clés de contrôle de tous les phénomènes physico-chimiques intervenant au cours de la solidification en général [Kurz 1998]. Dans la littérature, aucun papier n'établit de relation qualitative ou quantitative directe entre la concentration en impuretés et la structure du grain. Seul un document traite de la structure de grains et

de la matière du creuset - [Ciszek 1979] : le creuset était en graphite et la structure a tendance à s'aligner par rapport au gradient thermique, conduisant à des grains orientés suivant l'axe $\{110\}$.

[Hässler 1998] a rapporté que l'augmentation de la vitesse de croissance diminue la taille des grains de 30%. Ceci est en accord avec [Miyahara 2005] qui a mesuré la taille des grains en fonction de la vitesse de croissance dans un échantillon de 20mm de diamètre, sous un gradient thermique de 20K/cm.

1.3.2.5. Structure de grains et propriétés photovoltaïques

Les cellules en silicium multicristallin suffisamment épaisses possèdent la même structure de bande que le silicium monocristallin à ceci près que les défauts structuraux aux joints de grains créent localement des niveaux intermédiaires dans la zone interdite. Ces niveaux interagissent sur le transport et la diffusion des porteurs entraînant ainsi leur recombinaison, ils modifient aussi le champ électrique près du joint de grain. Ils sont attribués à des défauts structuraux intrinsèques tels que des liaisons pendantes, des dislocations ou encore à la contamination extrinsèque due aux impuretés.

Dans le cas du silicium multicristallin et contrairement au silicium polycristallin, les joints de grains traversent de part et d'autre les cellules et sont parallèles au champ électrique, ce qui n'affecte donc pas les porteurs majoritaires.

De nombreux modèles électriques ont été développés et relatent l'influence de la taille des grains sur la durée de vie des porteurs, la tension en circuit ouvert ou le courant de court-circuit, le facteur de forme et l'efficacité des cellules solaires. Par exemple, [Seifert et al] ont montré que la recombinaison au niveau des joints de grains est liée à la densité de dislocation et à la ségrégation des impuretés.

Lorsque le silicium utilisé est très pur, il n'a pas été observé de diminution notable du rendement avec la structure de grains [Ciszek 1993]. Des wafers réalisés à partir de silicium de pureté électronique ont permis d'observer qu'une taille de grain inférieure à 0,20mm, entraîne une diminution du rendement de 40%. Les premiers effets s'observent en dessous d'une taille de grains de 0,25mm.

L'effet des macles a aussi été étudié et il a été observé que seules les macles dont la désorientation est supérieure à la désorientation $\Sigma 3$ entraînent une diminution du rendement [Wawer 1997]. En effet les macles $\Sigma 3$ sont désorientées de façon à ce que toutes les liaisons soient saturées, il n'existe donc pas de défaut perturbant les porteurs de charge.

1.3.2.6. Impuretés et structure de grains

Les joints de grains ont un effet qui peut s'avérer négatif sur les propriétés électriques mais il reste limité. Cependant, il peut être amélioré lorsque les joints de grains sont décorés par des impuretés ou des précipités ce qui diminue l'activité électrique du joint de grains par passivation des liaisons pendantes [Beaudhuin 2009].

A l'inverse, certaines impuretés augmentent la recombinaison des porteurs lorsqu'elles sont piégées aux joints de grains.

Par ailleurs, les joints de grains sont des zones qui concentrent les impuretés à cause de la présence des défauts et des liaisons pendantes. [Hemlreich 1980] a montré que les impuretés précipitent au niveau des joints incohérents beaucoup plus que dans les joints cohérents et qu'elles précipitent dans les grains dans le cas d'absence de joints.

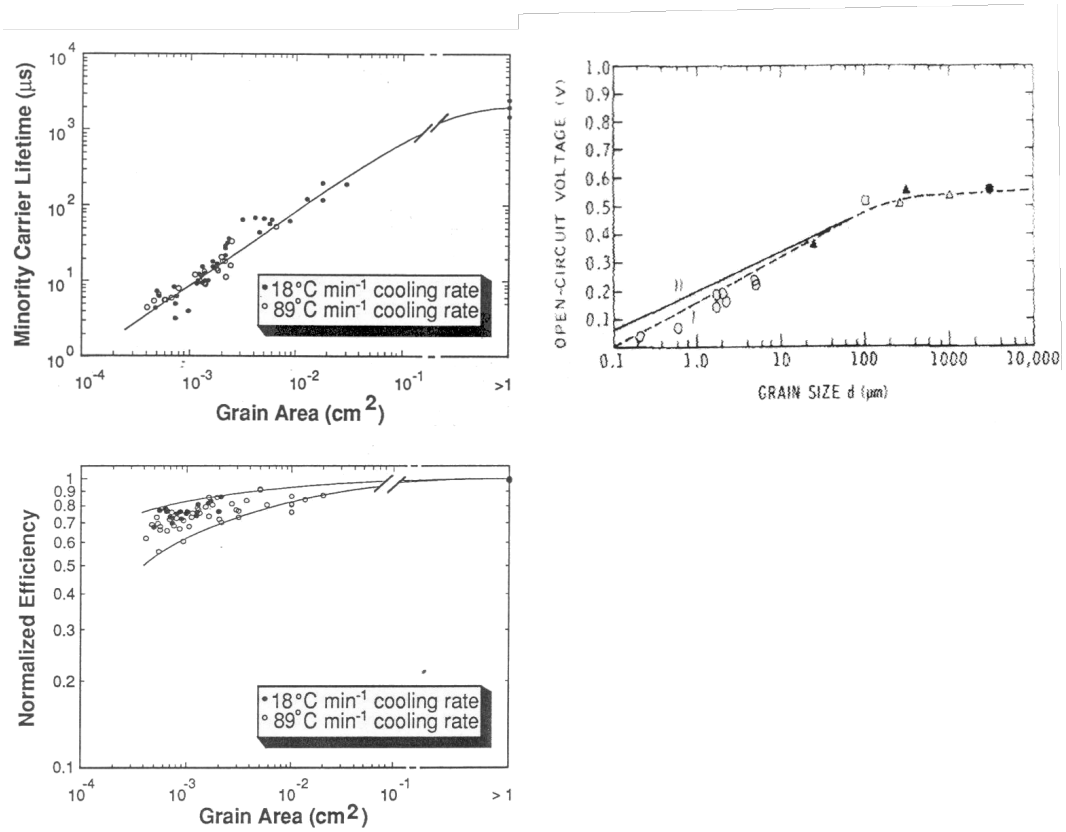


FIGURE 1.23.: Effets de la taille des grains sur les propriétés photovoltaïques[Ciszek 1993]

Plusieurs auteurs ont étudié la diffusion à l'état solide des impuretés métalliques vers et dans les joints de grains, ils ont montré que les joints de grains agissent comme des getters et purifient les grains et que cela dépend de la température à l'état solide et du coefficient de diffusion des impuretés [Dubois 2007], ce qui peut améliorer le rendement de conversion photovoltaïque.

Il est possible que pour une pureté donnée d'un matériau, il existe une taille de grain optimale qui permette de purifier les grains sans beaucoup influencer le rendement des cellules et qui devrait être associée à un traitement des cellules encore optimisé.

1.4. Morphologie de l'interface solide-liquide dans le silicium multi-cristallin

Comme il a été vu précédemment, la microstructure de grains s'établit au moment de la solidification (germination, maclage, transition colonnaire-équiaxe) et il est donc important de s'intéresser à la structure de l'interface de solidification elle-même.

1.4.1. Facettes [111] dans le Si

L'étude de la morphologie de l'interface solide-liquide dans les semi-conducteurs a mis en évidence différents aspects : rugueux, facettés, ou les deux à la fois comme le montre la Figure 1.24.

Ces morphologies sont la conséquence de la croissance des grains, de leurs orientations cristallographiques et de l'arrangement des atomes à l'interface solide-liquide. D'où la

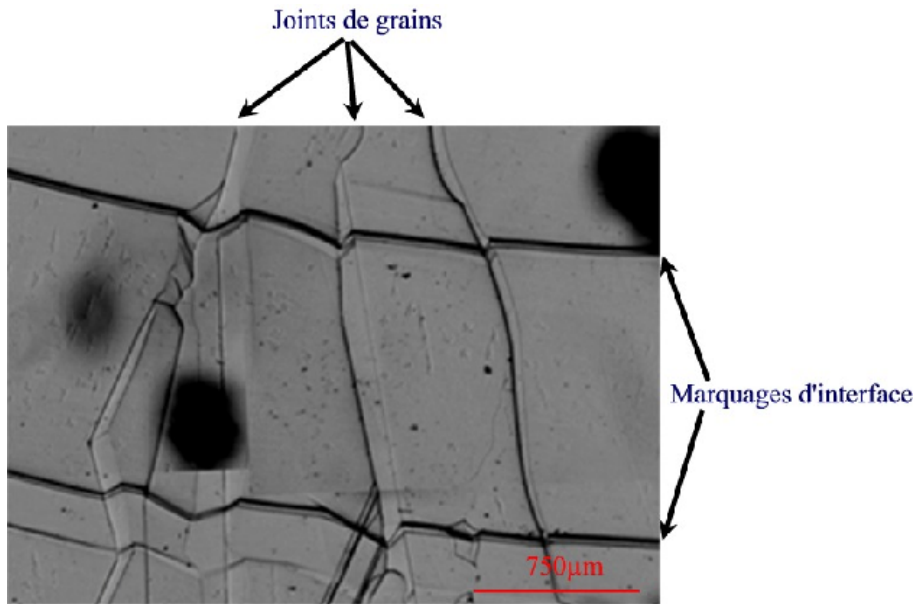


FIGURE 1.24.: Morphologie d'une partie d'un échantillon du semi-conducteur GaSb après marquage Peltier de l'interface solide-liquide. L'interface apparaît sous forme de grosses lignes horizontales et les joints de grains sont à peu près verticaux. [Mitric 2006]

nécessité de connaître la cinétique de la croissance du silicium. Différentes théories ont été développées pour donner des lois qui régissent cette croissance.

[Jackson] a donné une corrélation qui permet de prédire si l'interface est facettée ou rugueuse :

$$\alpha = \frac{L\eta}{k_B T_m Z} \quad (1.3)$$

Avec :

- L **chaleur latente**
- K_B **constante de Boltzman**
- T_m **température de fusion**
- η **nombre de voisins les plus proches dans la couche d'interface**
- Z **nombre total de voisins les plus proches au sein du cristal**

Lorsque $\alpha < 2$ l'interface est rugueuse, $\alpha > 2$ l'interface est facettée.

Dans le cas du Silicium, $\alpha = 2.7$ pour les plans $\{111\}$ et $\alpha < 2$ pour tous les autres plans de croissance, ce qui montre que seules les facettes $\{111\}$ sont susceptibles de se développer lors de la croissance.

La vitesse de germination des facettes $\{111\}$ est très faible, ce qui lui permet de survivre par rapport à d'autres plans de croissance. A l'état transitoire les facettes désorientées par rapport au plan $\{111\}$ disparaissent et seules les facettes $\{111\}$ subsistent à l'état stationnaire.

A l'échelle atomique [Faust 1962, Bolling 1961] ont expliqué l'orientation $\{111\}$ des facettes dans le silicium multicristallin. Elle est liée au fait que, pour ajouter un atome à une interface, deux plus proches voisins doivent être déjà cristallisés. Par conséquent, la germination sur le plan $\{111\}$ nécessite 3 atomes, mais seulement 2 atomes dans le cas de $\{110\}$ et un atome pour une face $\{100\}$ (Figure 1.20).

1.4.2. Cinétique de croissance des facettes

Dans le procédé industriel Cz de croissance du silicium, il a été observé que l'interface solide-liquide n'est pas préalablement facettée, cependant sous certaines conditions et au cours de la croissance, les facettes apparaissent [Ciszek 1971]. Les paramètres qui régissent l'apparition des facettes sont d'après [Dikhoff 1960, Mil'vidskii 1963] :

- la diminution de la température,
- l'augmentation de la vitesse de croissance,
- une concentration importante des dopants.

Il a été observé par [Hurle 1961] que la déstabilisation de l'interface solide-liquide au cours de la croissance des cristaux de Ge et InSb par la technique Cz, donne une interface facettée et seules les facettes $\{111\}$ subsistent.

Dans le procédé Bridgman horizontal de croissance de GaAs, [Chen 1990] a constaté que la génération des facettes augmente dans un gradient thermique décroissant et avec une vitesse croissante.

[Beatty 2000] a simulé, à l'échelle atomique, la solidification du silicium pur par la méthode Monte-Carlo. Il a relié la vitesse de croissance et la surfusion des plans $\{111\}$ et $\{100\}$. Si on considère un plan $\{100\}$, la vitesse de croissance est alors égale à :

$$V_{rueux} = 0,12\Delta T \quad (1.4)$$

en $m.s^{-1}$, avec ΔT la surfusion de l'interface (en K).

Dans le cas des plans $\{111\}$ les résultats de simulation de [Beatty 2000] permettent d'obtenir l'équation modifiée du modèle [Obretenov 1989] :

$$v_{f\{111\}} = \frac{1,15 \cdot 10^{24} \exp\left(\frac{140}{\Delta T}\right) \cdot sh}{1 + S\beta b^{1/3} \left(\frac{1,15 \cdot 10^{24} \exp\left(\frac{140}{\Delta T}\right)}{0,3\Delta T}\right)^{2/3}} \quad (1.5)$$

En $m.s^{-1}$, avec S la surface de la facette (en m^2), h la hauteur d'une monocouche (en m), β est un coefficient numérique égal à 0,97 et b est un facteur géométrique dépendant de la forme du germe ($b = \pi$ pour un cercle, $b = 4$ pour un carré).

La figure 1.25 montre les vitesses de croissance pour ces deux plans en fonction de la surfusion.

[Miller 2011] a proposé la relation simplifiée après analyse du modèle de Beatty et les résultats expérimentaux de Fujiwara :

$$V_{\{111\}} = 0,04956 \cdot e^{-\frac{46,67}{\Delta T}} (0,3\Delta T)^{2/3} \quad (1.6)$$

En $m.s^{-1}$. [Voronkov 1973] a étudié l'influence des défauts comme les dislocations sur la vitesse de croissance du silicium CZ, il a donné l'expression théorique de la cinétique d'interface facettée dans les deux cas d'un cristal avec et sans dislocations. Il définit ainsi la vitesse de croissance en présence de dislocations par la relation quadratique :

$$V_{dislo} \approx 300\Delta T^2 \quad (1.7)$$

Cela donne une valeur de surfusion de 0,32K pour une vitesse de croissance Czochralski typique de $30\mu m.s^{-1}$. Cependant pour la même vitesse de croissance, la surfusion expérimentale est de 3,7K dans le cas d'un cristal sans dislocations. Les dépendances cinétiques sont indiquées sur la Figure 1.26.

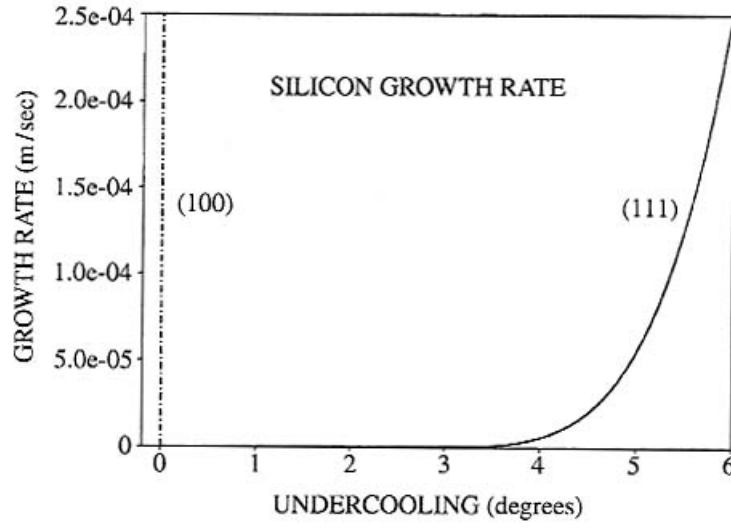


FIGURE 1.25.: Vitesse de croissance du silicium obtenue avec le modèle d'Obretenov et les simulations de [Beatty 2000] pour les plans {100} et {111}. Le silicium PV est solidifié à des vitesses allant de 1 à $3 \times 10^{-5} m.s^{-1}$

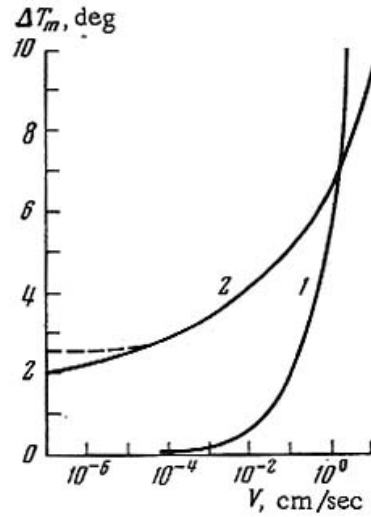


FIGURE 1.26.: Relation entre surfusion et taux de croissance pour une croissance facettée du silicium disloqué (1), sans dislocation (2) [Voronkov 1973]

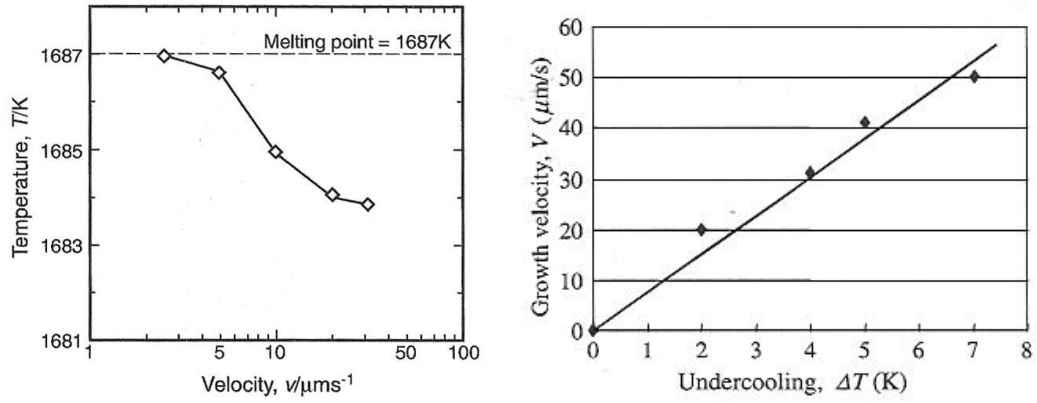


FIGURE 1.27.: Relation entre la surfusion et la vitesse de croissance mesurée dans le Si multicristallin :
Gauche : Pour tous les grains [Miyahara 2005]
Droite : Pour une orientation bien précise [Fujiwara 2008]

Les macles peuvent agir en tant que défauts insaturables pour diminuer la surfusion. Une surfusion de 0,4K au niveau du point triple TPL facette-macle a été mesurée par le marquage de l'interface dans le procédé EFG [Leipold 1977, Surek 1977].

La relation entre surfusion et vitesse de croissance pour le silicium multicristallin a été donnée par [Miyahara 2005]. Les mesures de la surfusion ont été effectuées avec un thermocouple immergé dans l'échantillon, cette méthode est imprécise, mais elle permet de montrer une augmentation de la surfusion en fonction de la vitesse de croissance, ce qui met en évidence l'existence des facettes au niveau de l'interface (Figure 1.27-gauche). Fujiwara a également mesuré la surfusion en fonction de la vitesse de croissance il trouve $V = 7,5\Delta T$ en $\mu m.s^{-1}$ (Figure 1.27-droite).

[Csepregi 1978] a mesuré la vitesse de croissance dans des couches de silicium amorphe recristallisé. La vitesse est 25 fois plus élevée pour les échantillons orientés suivant $\langle 100 \rangle$ que pour ceux orientés suivant la direction $\langle 111 \rangle$ et elle décroît lorsque l'orientation est inclinée de $\langle 100 \rangle$ à $\langle 111 \rangle$.

Des études expérimentales réalisées par [Fujiwara 2008] ont permis de suivre la dynamique de l'interface solide liquide et la vitesse de croissance en fonction de la surfusion. Ils ont distingué différents régimes pour une vitesse de refroidissement de 3 K/min :

- $14\mu m.s^{-1} < V < 30\mu m.s^{-1}$ Interface rugueuse,
- $V = 30\mu m.s^{-1}$ Transition entre régime rugueux et facetté.
- $V > 30\mu m.s^{-1}$ Interface facettée.

Cependant la transition du régime rugueux à facetté a été déterminée par [Edward] à une vitesse de $8\mu m.s^{-1}$ et par [Abe 1974] à une vitesse de $13\mu m.s^{-1}$. Cette différence peut s'expliquer par le fait que [Fujiwara 2008] n'ont pas pris en compte les macles, les dislocations et les impuretés qui font diminuer la surfusion nécessaire à la germination des facettes et modifient la structure de l'interface.

Les expériences effectuées par [Fujiwara 2008] ont permis d'observer le front de croissance solide-liquide par l'intermédiaire d'une lentille confocale.

Ces mesures ont permis de déterminer la dynamique des facettes mais aussi la vitesse de croissance en fonction de la surfusion par l'intermédiaire d'une caméra infrarouge.

Ils ont ainsi distingué différents régimes, pour une vitesse de refroidissement de 3K/min, les vitesses des facettes varient entre 14 et $32\mu m.s^{-1}$ et sont de type planaire non-facetté

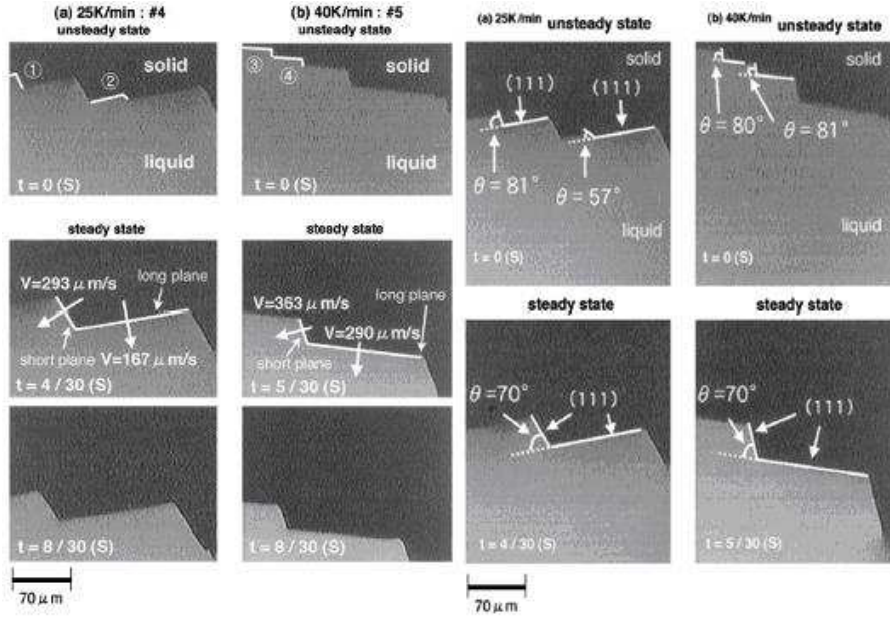


FIGURE 1.28.: Interface facettée d'un échantillon de silicium refroidi à 25K/min et 40K/min. Les vitesses des plans de croissance $\{111\}$ à l'état stationnaire sont (a) $V = 167 \mu m.s^{-1}$ (plan long), $V = 293 \mu m.s^{-1}$ (plan court) et (b) $V = 290 \mu m.s^{-1}$ (plan long), $V = 363 \mu m.s^{-1}$ (plan court). A l'état stationnaire l'angle entre les plans court et long est de 70° , ce qui correspond à l'angle entre les faces $\{111\}$.

(Figure 1.28).

Pour des vitesses de refroidissement comprises entre 25 et 40 K/min les vitesses des plans varient entre 167 et $190 \mu m.s^{-1}$ et sont facettées. A l'état transitoire les facettes désorientées par rapport au plan $\{111\}$ disparaissent. D'un autre côté, à l'état stationnaire seuls les plans $\{111\}$ subsistent avec une surfusion de 7K. Ces comportements de croissance ont été reliés aux vitesses de croissance définies par le modèle d'Obretenov.

Dans le cas où la croissance commence sur des germes, les grains $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ présentent tous deux des faces $\{111\}$ (Figure 1.29-a). Comme il a été montré précédemment la vitesse des grains $\langle 100 \rangle$ est plus rapide de 30% que celle des grains $\langle 111 \rangle$ (Figure 1.29-b).

En conclusion de cette partie nous retiendrons :

- Que l'interface solide-liquide dans le silicium est facettée uniquement pour le plan $\{111\}$ dans la gamme de vitesses qui nous intéresse. Toutes les autres orientations ont une structure rugueuse.
- La relation vitesse-surfusion dans le cas rugueux est donnée par la relation 1.4.
- La relation vitesse-surfusion dans le cas facetté est donnée par la relation 1.6
- Il existe une différence de cinétique suivant l'orientation des interfaces rugueuses [Csepregi 1978].
- Sur une facette $(11\bar{1})$, la croissance est plus facile dans la direction $\langle 112 \rangle$ que dans la direction $\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle$.

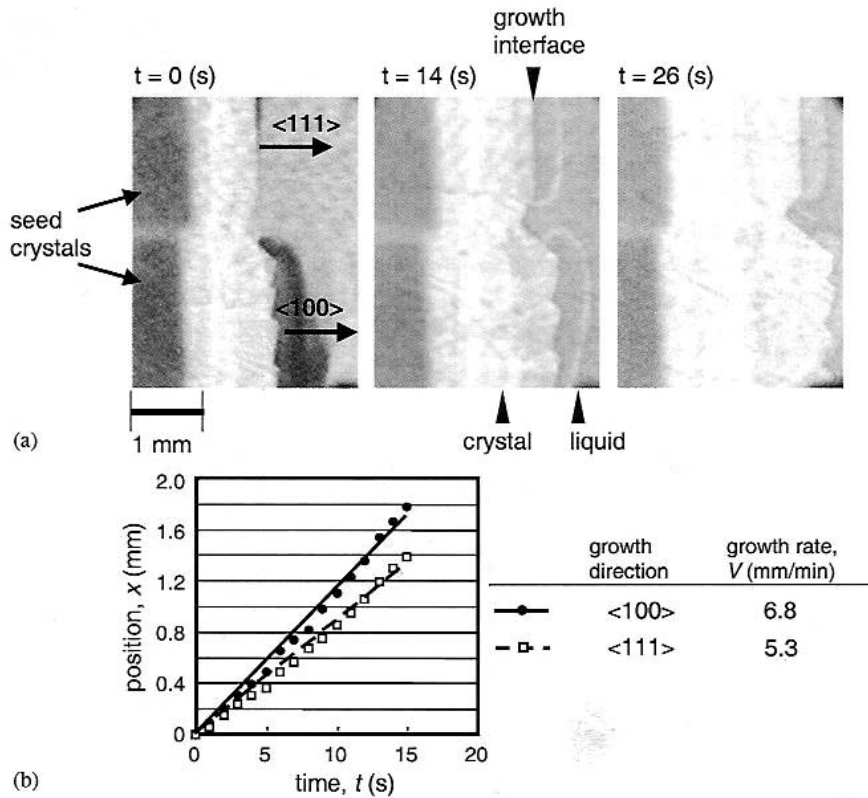


FIGURE 1.29.: a) Séquence d'images montrant les grains facettés $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ et b) les vitesses mesurées [Fujiwara 2008]

1.5. Modélisation de la structure de grains au cours de la solidification étude bibliographique

D'après notre étude bibliographique seulement deux méthodes ont été développées pour simuler la microstructure de grains du silicium multicristallin :

- la méthode de champ de phase,
- la méthode CAFE.

1.5.1. Modèle de champ de phase

Le modèle de champ de phase pour la solidification prend en compte les deux aspects importants de la continuité et de la microscopie dans la description de l'interface de solidification.

Cette approche se base sur un modèle continu qui permet à l'interface d'avoir une épaisseur avec une structure interne. D'où la définition d'un paramètre d'ordre appelé paramètre de champ de phase $\Phi(x, t)$ qui est une fonction du temps et de l'espace. Ensuite il faut construire l'énergie libre du système en fonction des équations de diffusion prises comme étant des dérivés de ce paramètre et des variables thermodynamiques comme la température. L'objectif est de donner une description précise de l'interface, c'est pour cela que l'on donne une épaisseur faible (1\AA) à la couche interfaciale à laquelle on associe les différents phénomènes physiques qui se produisent au cours de la solidification.

La formulation de champ de phase dérive de la fonction de l'énergie libre de Landau-Ginzburg, une autre formulation dite équation d'Allen-Cahn représente le potentiel chim-

ique.

1.5.1.1. Formulation mathématique du champ de phase

Le paramètre de champ de phase $\Phi(x, t)$ est indiqué par sa valeur de phase, soit solide $\Phi(x, t) = -1$, soit liquide $\Phi(x, t) = 1$. Φ est une fonction continue, donc l'interface est représentée comme une transition continue de la valeur de $\Phi(x, t)$ entre -1 et +1 et on lui attribue une épaisseur finie. L'énergie libre F construite pour une région V est exprimée comme ceci :

$$F = \int_v f(\phi, T) + \frac{1}{2}\varepsilon^2 (\nabla\phi)^2 dV \quad (1.8)$$

$f(\phi, T)$ est la densité d'énergie libre quand Φ est constante.

ε est une constante cinétique.

Pour obtenir l'équation dérivée partielle gouvernant l'évolution de Φ , on pose que F est une fonction décroissante du temps :

$$\begin{aligned} \frac{\partial\phi}{\partial t} &= -M \frac{\partial F}{\partial\phi} \\ \frac{\partial\phi}{\partial t} &= -M \left(\frac{\partial f(\phi, T)}{\partial\phi} - \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \right) \end{aligned} \quad (1.9)$$

L'expression de l'équation de chaleur modifiée a été développée par Langer et Caginalp

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{L}{2} \frac{\partial\phi}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T \quad (1.10)$$

Avec :

- λ conductivité thermique
- C_p capacité massique
- ρ densité
- L chaleur latente par unité de volume

L'équation de la chaleur est modifiée par le terme $\frac{\partial\phi}{\partial t}$ qui prend en compte la production de la chaleur latente associée à la variation temporelle de champ de phase (c'est à dire la mobilité d'interface).

L'expression de $f(\phi, T)$, densité d'énergie libre, est donnée par différents auteurs. Celle qui a été retenue pour la solidification du silicium [Steinbach 1995] est celle proposée par Langer et Caginalp et s'exprime comme suit :

$$f(\phi, T) = \frac{(\phi^2 - 1)^2}{16a} + \alpha (T - T_M) \phi \quad (1.11)$$

a et α sont des constantes et T_M est la température de fusion. Cette fonction à deux minimums à $\Phi = \pm 1$ et cette équation admet une solution à l'état stationnaire pour T et Φ constants dans l'espace.

1.5.1.2. Application du modèle de champ de phase à la croissance facettée dans le silicium multicristallin

La méthode du champ de phase a été développée par [Steinbach 1995] pour décrire la croissance facettée appliquée à la solidification directionnelle du silicium dans un gradient

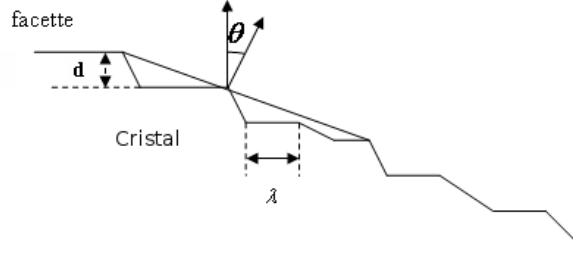


FIGURE 1.30.: Orientation des facettes au niveau de l'interface [Steinbach 1995]

de température. La croissance facettée a été modélisée en supposant que le mécanisme d'attachement cinétique de la phase liquide vers l'interface dépend principalement de l'angle entre la normale sur la facette et la normale sur l'interface. La compétitivité de la croissance des facettes et la sélection des grains suivant leur orientation cristallographique sont pris en compte dans le modèle.

L'équation de champ de phase a été adaptée et simplifiée en introduisant des paramètres physiques et donc l'équation (Eq 1.9) devient :

$$\tau \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{1}{a} \phi (\phi - 1) \left(\phi + m (\Delta T) - \frac{1}{2} \right) + \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \quad (1.12)$$

L'équation de la chaleur sera couplée avec l'équation de champ de phase (eq. 1.12) via le terme source :

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = K_{th} \nabla^2 T + g(\phi) L \phi$$

La fonction $g(\phi)$ est donnée par

$$\begin{aligned} g(\phi) &= 6\phi(1-\phi) \\ \tau &= \frac{L\eta}{\mu T_M} \\ \varepsilon^2 &= \sigma\eta \\ \eta &= 6\sqrt{2}\varepsilon\sqrt{a} \\ a &= \frac{\eta}{72\sigma} \end{aligned}$$

τ coefficient de relaxation

L chaleur latente

μ coefficient cinétique dépendant de la vitesse de solidification

η épaisseur de l'interface

σ énergie d'interface $\sigma = 0,57 J.m^{-2}$

ε diffusivité de surface

μ est calculé par l'approximation de Coriell et Turnbull, pour les interfaces rugueuses $\mu = 602,41 cm.K^{-1}.s^{-1}$

Pour des systèmes anisotropes ce coefficient μ est une fonction de l'angle θ entre la normale à l'interface et l'orientation de la facette (Figure 1.30).

L'expression de cette fonction est donnée par :

$$\mu(\theta) = \frac{\tan \theta}{K_\mu} \tanh \left(\frac{K_\mu}{\tan \theta} \right) \quad (1.13)$$

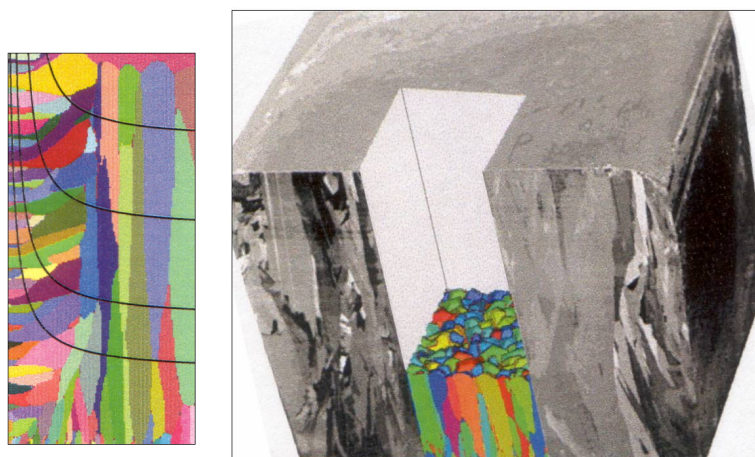


FIGURE 1.31.: Résultats de simulation de la structure dans un lingot de Si par la méthode de champ de phase [Franke1988].

Gauche : simulation 3D de la distribution des grains par rapport à l'isotherme (lignes noires) dans un domaine de 6×12 cm

Droite : comparaison de la simulation 3D avec un lingot de Si

avec

$$\tan \theta = \frac{d}{\lambda}$$

$$K_{\mu} = \frac{d}{2x_s}$$

d épaisseur d'une couche atomique

x_s longueur de diffusion d'un atome de surface

Un exemple de résultats de simulation est donnée à la figure 1.31. Ce modèle simule bien la tendance des grains à croître perpendiculairement à l'interface ainsi que la sélection des grains. Cependant on constate qu'il ne décrit pas la forme anguleuse de beaucoup de grains. L'apprition de grains au cours de la croissance n'est pas non plus considérée par le modèle.

1.5.2. Modèle CAFE

La méthode dite CAFE est une description générale de la formation des microstructures de grains dans les procédés de solidification. Elle est construite dans le but de modéliser les mécanismes de germination et de la croissance dans les alliages métalliques.

Cet outil de simulation est un couplage des automates cellulaires avec la résolution des équations de la chaleur par éléments finis, c'est une nouvelle approche de la modélisation de la formation de structures de solidification dendritiques. Elle est basée sur la description individuelle des enveloppes d'une population de grains par une technique d'automate cellulaire : le domaine se solidifiant est divisé en un réseau de cellules caractérisées par une variable d'état. Des règles de transition décrivent l'évolution de ces variables au cours du temps de manière à reproduire les mécanismes physiques de germination et de croissance des grains.

La modélisation de la formation de nouveaux germes utilise une approche stochastique : la position des germes est choisie aléatoirement parmi l'ensemble des cellules sur la base

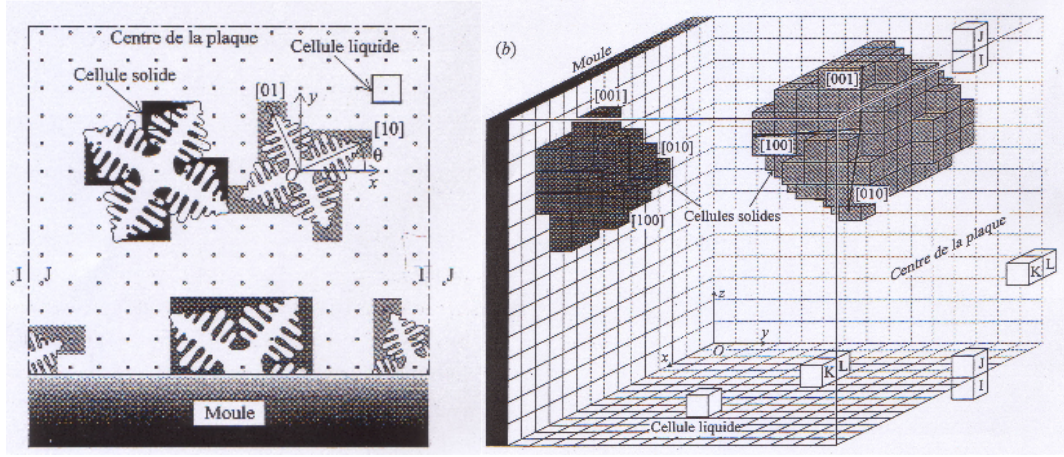


FIGURE 1.32.: Principe de la croissance dendritique modélisé par les automates cellulaires [Gandin 1994]

d'une distribution en surfusion des sites pouvant devenir actifs. L'orientation cristallographique d'un nouveau germe est également choisie aléatoirement parmi un ensemble prédéfini de classes d'orientation.

L'algorithme de croissance des grains intègre une cinétique de pointes de dendrites pour décrire la propagation des directions $\langle 100 \rangle$ préférentielles des matériaux de structure cubique lors de la croissance dans un champ thermique. Il intègre aussi des lois géométriques permettant de prendre en compte les interactions entre grains.

1.5.2.1. Principe de la méthode CAFE

Modélisation microscopique : automate cellulaire Le modèle de l'automate cellulaire repose sur les règles suivantes d'après [Gandin 1994] :

1. La construction d'un réseau régulier de cellules remplissant un domaine dans lequel se déroulent les phénomènes à étudier.
2. La définition d'un voisinage des cellules
3. La caractérisation de l'état des cellules par des variables
4. La définition des règles d'évolution de ces variables propres aux phénomènes à simuler.

La figure 1.32 illustre le principe de la méthode, les cellules sont disposées sur une trame régulière cubique, une variable Z_v décrit l'état d'une cellule v ainsi que l'orientation cristallographique P_v du grain auquel elle appartient.

$$Z_v = \begin{cases} 0 & \text{si la cellule est liquide} \\ P_v & \text{si la cellule est partiellement ou totalement solide} \end{cases}$$

La variable d'orientation P_v prend une valeur entière choisie dans l'intervalle $[0, Q]$. Q est la classe des orientations cristallographiques des grains. Sur la Figure 1.28 les cellules partiellement solides capturées par le réseau des dendrites, ont été coloriées alors que les cellules liquides restent transparentes.

Chaque grain se caractérise par une orientation unique représentée par un ensemble de cellules. Dans le cas bidimensionnel et afin de définir l'orientation cristallographique $\langle 10 \rangle$ de chaque grain par rapport à un repère (oXY) , l'angle θ est attribué à chaque orientation avec θ variant entre $[-\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{4}]$.

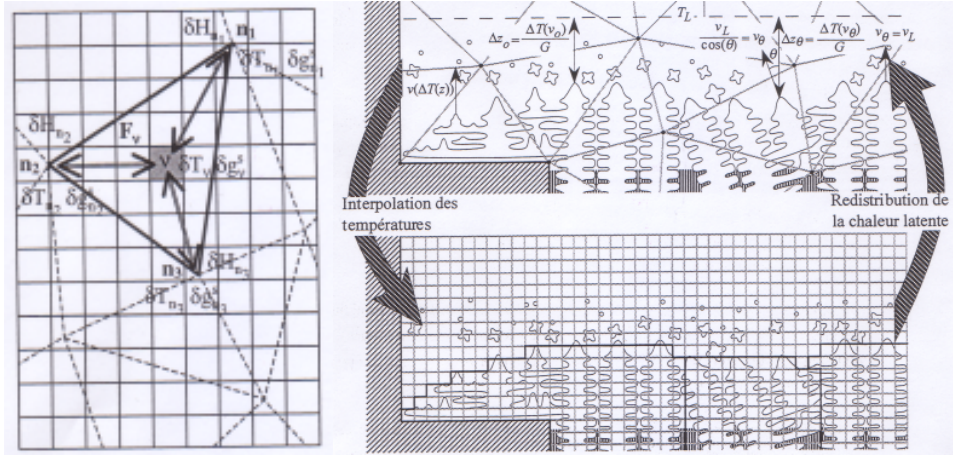


FIGURE 1.33.: Illustration du couplage automate cellulaire et éléments finis [Gandin 1994]

Modélisation macroscopique : éléments finis L'approche macroscopique de la solidification se base sur la résolution de l'équation décrivant la diffusion de la chaleur exprimée comme suit :

$$\text{div} \left(k \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T) \right) = \frac{\partial H}{\partial t} \quad (1.14)$$

$$H = \int_0^T Cp \cdot dT + \Delta_s H_f (1 - g_s) \quad (1.15)$$

Un modèle de micro-ségrégation est utilisé pour décrire l'évolution de la fraction solide g_s avec la température lors de la croissance des dendrites. La variation de g_s est calculée en appliquant le modèle de Scheil.

Couplage micro-macro : EF-AC Dans la modélisation micro-macroscopique de la solidification la méthode des éléments finis est couplée à celles des automates cellulaires. Ce couplage se fait au travers des champs de températures.

La température au centre des cellules est interpolée à partir des valeurs de température calculées au niveau des nœuds du maillage éléments finis afin de calculer le processus de germination et de croissance des grains pendant un intervalle de temps dt .

L'étape de germination et de croissance est simulée à l'aide d'une trame de cellules cubiques à voisinage de Moore en appliquant les algorithmes de germination et de croissance par propagation des rectangles orientés illustrés par la figure 1.33.

La variation d'enthalpie au centre des cellules est extrapolée aux nœuds du maillage éléments finis. Ceci permet de calculer la fraction du solide pour chacune des cellules, cette fraction de solide est alors rétrocedée aux nœuds de l'élément auquel la cellule appartient, ce qui permet de mettre à jour les températures au niveau des nœuds.

La figure 1.34 présente le résultat de simulation obtenu par cette méthode appliquée à la croissance par coulée continu.

On remarque le bon accord concernant la taille des grains en fonction de leur position. Toutefois les joints de grains plans et les macles ne sont pas décrits.

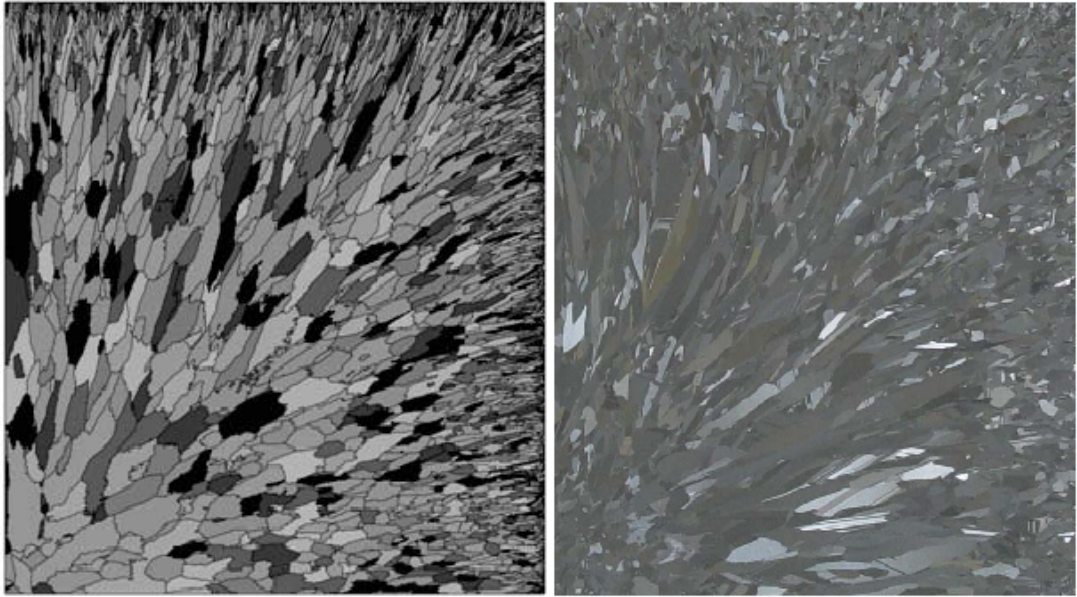


FIGURE 1.34.: Résultats de simulation en 3D d'une cellule de Si, équivalent de $1,4 \cdot 10^9$ cellules par la méthode CAFE (gauche). Comparaison avec un wafer de la société EMIX (droite).

Conclusion

Cette étude bibliographique a confirmé que la microstructure de grains, les macles, les joints de grains dans le silicium photovoltaïque sont des paramètres déterminants des propriétés PV du produit final. Maintenant que la matière première est moins pure que dans le passé, les études sur les procédés de solidification du silicium et la microstructure qui en résulte ont acquis un regain d'intérêt.

Toutefois, en dépit de plus de 50 années d'études concernant la croissance du Si, aucun modèle général n'existe afin de prédire la microstructure d'un lingot polycristallin de silicium solidifié dans des conditions de croissance données.

Donc une connaissance des phénomènes physico-chimiques intervenant au cours de la croissance et leurs interactions ainsi que les lois qui régissent la formation de cette microstructure est primordiale pour le contrôle de la structure cristalline. Cette connaissance permettra de maîtriser la filière du PV en optimisant les paramètres industriels de la solidification.

A ce niveau de notre étude bibliographique nous avons pu répertorier différentes conclusions sur :

- la microstructure de grains dans le silicium PV,
- l'impact des différents paramètres du procédé sur la structure et par conséquent sur le rendement,
- les différentes microstructures qui apparaissent au cours de la croissance,
- la morphologie d'interface solide-liquide,
- les lois et les théories qui régissent ces microstructures.

Ce sont ces données qui vont permettre la prédiction de la structure de grains pendant la solidification.

On peut résumer les connaissances sur le silicium comme suit :

- Seules les facettes $\{111\}$ existent dans le Si. Ceci est en accord avec la théorie classique de Jackson et les considérations géométriques et énergétiques de l'empilement

atomique.

- Une croissance facettée est décrit par certaines théories, la relation surfusion / vitesse de croissance est en accord avec les expériences.
- L'effet des dislocations, défauts d'empilement des macles sur la croissance facettée est pris en compte dans la théorie de croissance dans le silicium PV, la surfusion des facettes est limitée à moins de un Kelvin dans ce cas.
- La question de la structure de l'interface solide-liquide, facettée ou rugueuse, du silicium PV multicristallin est encore ouverte. Comme il s'agit un paramètre clé dans le procédé de croissance, elle mériterait des expériences spécifiques et d'autres investigations théoriques en tenant compte des dislocations, des macles et de l'effet des impuretés.
- Les macles sont importantes car à l'origine de près de la moitié des joints de grains. Toutes les théories font apparaître les macles sur des facettes.

Mais un certains nombres de phénomènes sont encore mal connus :

- La germination et la sélection des grains. Les modèles sont développés dans la littérature métallurgique, mais l'application au silicium semble difficile en raison de l'absence de paramètres de germination et de données cinétiques.
- La structure des macles et le maillage successif ont été abordés dans la littérature mais il n'existe pas de modèle quantitatif visant à prédire le maillage. Toutefois, il semble que la génération des macles diminue l'énergie totale du système. Elles sont orientées suivant les plans $\{111\}$ perpendiculairement à l'interface, avec un angle critique de l'ordre de 7° à 15° et elles sont généralement liées à la présence des facettes.
- La structure d'interface dans le silicium multi-cristallin facetté ou rugueux n'est pas connue avec certitude, elle dépend certainement des conditions de croissance et de la pureté du produit.
- L'impact de cette structure sur la croissance des grains reste à définir.

Ces mécanismes de base ne sont pas indépendants, ils interagissent afin de donner la microstructure finale dans le lingot. Ils interagissent également de manière complexe avec les dislocations, à travers les facettes, les macles et l'énergie totale du matériau. D'un autre coté il existe très peu de corrélations expérimentales entre les paramètres de croissance (V, G_T, T) vitesse, gradient et température et la microstructure obtenue.

Il nous reste à déterminer l'outil de modélisation numérique que nous allons utiliser à ces fins. Une étude bibliographique a été menée sur les méthodes utilisées pour la modélisation de la structure de grains.

La méthode CAFE a principalement pour objectif de simuler les structures de solidification dendritique en se basant sur la description du modèle de germination développé par Thévoz et un algorithme de croissance géométrique construit afin de simuler la forme des enveloppes des grains dendritiques tout en considérant les résultats expérimentaux.

Par ailleurs la méthode de champ de phase ne modélise pas l'étape de germination mais introduit des bases physiques pour la modélisation de la croissance ce qui permet au modèle d'être indépendant de la résolution numérique d'où la possibilité d'appliquer les algorithmes à n'importe quel type de croissance (dendritique ou facetté) contrairement à la méthode CAFE.

Au niveau de la résolution numérique, la méthode de champ de phase nécessite un maillage très fin sur toute la zone de simulation ce qui montre les limites de ce modèle pour prédire la croissance dans des échantillons de taille industrielle, contrairement à la méthode CAFE.

L'avantage de l'approche CAFE est de pouvoir représenter simultanément des structures colonnaires et équiaxes ce qui reste un point fort. Ainsi elle donne la possibilité d'intégrer des mécanismes physiques tels que la cinétique de croissance et la macro-ségrégation. La

confrontation des applications du modèle met en évidence les limites de l'algorithme dans le cas 2D et devient plus délicat pour le cas 3D.

Une autre approche a été proposée par [Weinstein 2004-1] pour la modélisation de l'évolution de l'interface solide-liquide partiellement facettée. Cette méthode consiste à coupler pour chaque pas de temps la mobilité d'interface et le champ thermique. La méthode numérique utilisée est la méthode des éléments finis. Cette méthode reste limitée pour la description de la croissance dans le silicium car elle ne prend pas en compte les mécanismes fondamentaux responsables de la structure de grains. C'est pourquoi elle n'a été appliquée qu'à la croissance des monocristaux facettés.

Toutefois aucune de ces méthodes n'a pris en compte les nouveaux phénomènes physiques produits au cours de la croissance dans le silicium multicristallin détaillés dans les paragraphes précédents, comme la cinétique des facettes, les macles, ainsi que le caractère 3D de l'évolution à l'échelle industrielle. Cette dernière est peu souvent traitée et les outils présentés semblent peu évolutifs.

C'est pourquoi, nous avons décidé de développer une méthode simple de simulation de la croissance des grains dédiée au silicium multicristallin capable de prédire la microstructure de grains pour un jeu de paramètres de procédé donné. Pour ce faire il a été nécessaire, au préalable, de réfléchir aux phénomènes physico-chimiques à l'origine de cette microstructure.

Afin de développer des modèles prédictifs quantitatifs de la microstructure de grains dans le silicium, il est donc nécessaire d'améliorer les connaissances sur le point de vue fondamental - le problème central étant l'apparition des facettes et des macles.

A partir de ces données, il deviendrait possible de développer des simulations en tenant compte de la germination, de la sélection des grains, des facettes et des macles comme un tout.

2. Modèle physique-chimique de l'évolution des joints de grains au cours de la croissance de silicium multicristallin

Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la structure de grains du silicium multicristallin au cours de la croissance impacte les performances photovoltaïques de ce dernier. La morphologie de l'interface solide-liquide, rugueuse ou facettée, influence la microstructure des grains et l'homogénéité des propriétés des cristaux. Ce problème a été étudié sur de nombreux aspects mais il n'existe pas de modèle permettant de prévoir la microstructure obtenue après solidification. En effet, au cours de la croissance, chacun des grains possède une orientation cristallographique particulière, il est séparé des autres par un joint. Et comme deux grains adjacents peuvent avoir des orientations différentes, le joint de grains - qui n'est qu'une conséquence directe de la désorientation locale des réseaux cristallins s'oriente en fonction de paramètres énergétique et cinétique. Son orientation est le résultat du réarrangement du réseau cristallin soit dans un système facetté, mixte ou rugueux ou alors dans un système maclé. L'interface solide-liquide peut donc adopter différentes morphologies. Nous proposons d'introduire des modèles physico-chimiques donnant la relation entre la morphologie d'interface et les paramètres du joint de grains (son orientation, orientations des grains adjacents,...) en décrivant son évolution au niveau de la ligne triple LT-SSL dans les différentes configurations : facetté, rugueuse, mixte ou maclé.

2.1. Ligne triple SSL

2.1.1. Définition de la ligne triple solide-solide-liquide : LT-SSL

Le terme "ligne triple" identifie l'intersection de trois interfaces, que ce soit des interfaces externes ou internes dans un matériau, chaque interface est une limite interphase. La ligne triple est définie en fonction des interfaces qui se croisent et qui la forment. Soit les trois interfaces sont des joints de grains qui se rejoignent à la ligne triple avec une seule phase et on parle de la jonction triple (Figure 2.1), soit on a un joint de grains et deux limites de phases qui se rejoignent à la ligne triple avec deux phases.

L'intersection de l'interface solide-liquide avec un joint de grains définit une ligne triple qui délimite les deux solides et le liquide. Cette dernière peut avoir plusieurs structures : l'interface solide-liquide peut être rugueuse ou facettée et le joint de grains peut être un joint $\Sigma 3$ cohérent ou incohérent.

En général, cela se traduit par l'apparition d'un sillon à la ligne triple et donc la morphologie de l'interface solide-liquide au voisinage de la ligne triple LT-SSL est déterminée par deux paramètres (Figures 2.2 et 2.3) :

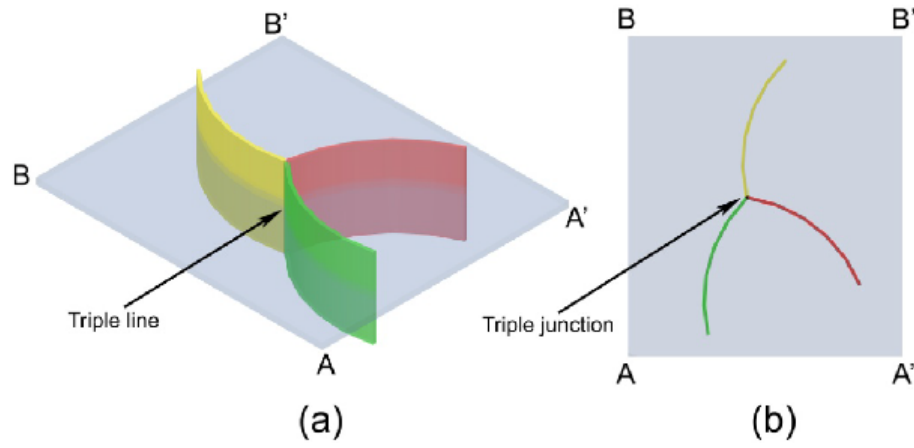


FIGURE 2.1.: Schéma d'une ligne triple

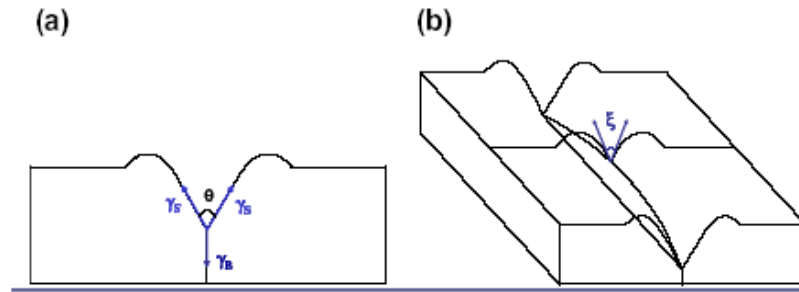


FIGURE 2.2.: Schéma de la forme du sillon formé à l'interface solide-liquide au voisinage de la ligne LT-SSL [Zhao 2011]

- l'angle β du sillon formé,
- la profondeur h de la déformation.

Ces paramètres dépendent principalement de l'orientation cristallographique du plan de joint de grains et du type de joint de grains (facetté ou rugueux, mixte), qui dépendent à leur tour de la désorientation des grains adjacents.

Une des premières études de la ligne triple dans les matériaux a porté sur l'analyse du sillon formé à l'intersection d'un joint de grains avec une surface libre et a montré que l'évolution du joint de grains et la structure sont fortement influencées par le sillon [Mullins 1975]. Cela s'explique par l'existence d'une force motrice, qui est susceptible d'être liée à l'existence d'une tension de la ligne formée entre le joint de grains et la surface libre [King 2007].

[Zhao 2011] a établi une méthode pour déterminer correctement la tension de la ligne triple en se basant sur l'équilibre thermodynamique à l'intersection entre la ligne triple, la surface de deux cristaux et du joint de grains.

Toutefois [Zhao 2011] a montré que la tension de la ligne triple, de l'ordre de $6.10^{-9} J.m^{-1}$ dans le Cu, n'est significative que pour les structures de taille nanométrique. Nous ne la prendrons pas en compte dans le cas des grains centimétriques ou millimétriques du Si PV.

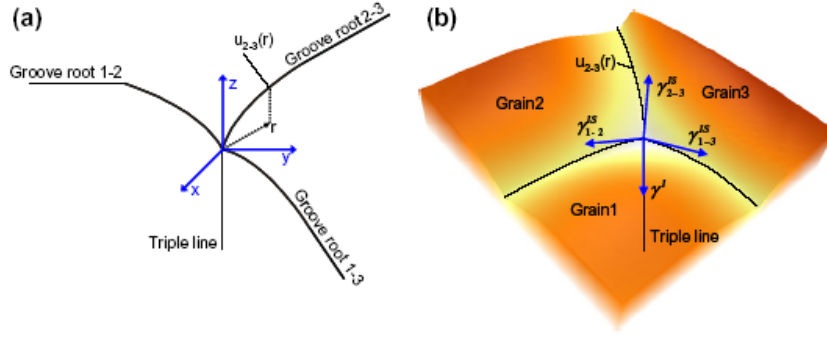


FIGURE 2.3.: a) schéma de la géométrie de la ligne triple,
b) équilibre des tensions au niveau de la ligne triple

2.1.2. Hypothèses sur la structure du joint de grains

L'interface solide-solide est un joint de grains dans le silicium multicristallin, qui peut être cohérent, semi-cohérent (avec dislocations) ou incohérent. [Priester 2006] a défini la coïncidence des joints de grains en fonction de la localisation relative des deux grains, quand deux portions atomiques se rencontrent périodiquement on parle de coïncidence. Un joint de grains présente en général un certains nombres de liaisons satisfaites entre les deux grains, sans liaison entre les grains le joint est totalement incohérent.

Les joints de grains incohérents se distinguent par la formation d'une couche amorphe de quelques atomes d'épaisseur comme démontré dans des simulations par la technique de dynamique moléculaire [Bristowe 1999], [Pohl 2010] , et même à basse température et pour certain joint cohérent d'ordre supérieur comme $\Sigma 29$. Pour les joints de meilleure cohérence par exemple $\Sigma 9$, il est admis qu'ils se reconstituent pour permettre un grand nombre de liaisons entre grains (Figure 2.4).

Cependant leur énergie reste élevée ($0,65 \text{ J.m}^{-2}$ pour les joints $\Sigma 9$) (Annexe A) à la température ambiante.

[Priester 2006] a commenté l'évolution pour des joints de grains en fonction de la température et la préfusion qui apparait au joint de grains en dessous de la température de fusion des matériaux dès que les joints ont une énergie suffisamment élevée.

Pour établir notre modèle, nous considérerons qu'à la température de la ligne triple, très proche de la température de fusion au maximum 4K à 5K, tous les joints de grains sont amorphes à l'exception de la macule $\Sigma 3$ dont toutes les liaisons sont satisfaites et dont l'énergie est très faible (Annexe A).

L'énergie des joints de grains et leur cinétique sont les deux propriétés les plus importantes. Celles-ci jouent un rôle important lors de la croissance. Il est difficile de les mesurer expérimentalement car il y a de nombreuses variables qui influent sur ces propriétés. Par conséquent, une compréhension complète du comportement des joints de grains est encore à établir.

En général, en fonction de la désorientation θ , les joints de grains peuvent être classés comme des joints de grains de haute angle ($\theta > 15^\circ$) et des joints de grains à faible angle ($\theta < 15^\circ$). Par ailleurs des études expérimentales sur des matériaux cristallins montrent que les propriétés des joints de grains sont anisotropes et dépendent de la désorientation θ du joint de grains [Gottstein 1992].

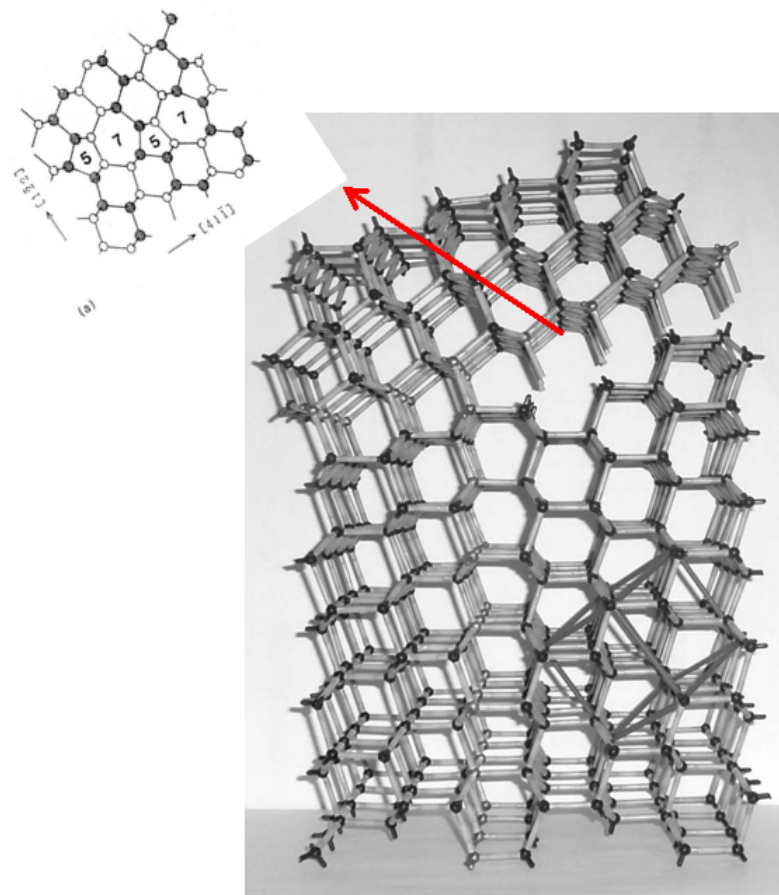


FIGURE 2.4.: Reconstitution des liaisons pendantes dans le cas d'une macle $\Sigma 9$

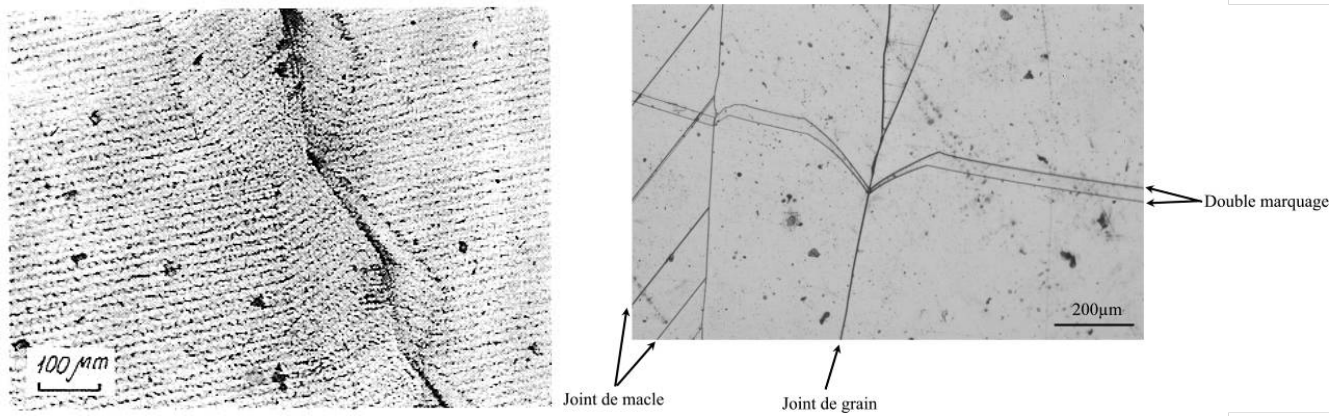


FIGURE 2.5.: Résultats expérimentaux montrant la morphologie facettée d'interface solide-liquide
Gauche : dans le silicium multicristallin [Katz 1997]
Droite : dans GaSb [Mitric 2006]

2.1.3. Morphologie d'interface au niveau de la ligne triple solide-solide-liquide

La majorité des joints de grains est connue pour être formée à l'interface solide-liquide [Artem'ev 1988]. [Jackson] a établi que l'interface solide-liquide est constituée de deux types différents de structure : rugueuse ou facettée.

- La structure rugueuse : à l'échelle atomique l'interface rugueuse présente plusieurs sites d'attachement atomique, la diffusion des atomes de la phase liquide vers le solide est plus facile est indépendante de l'orientation cristallographique. La croissance d'une interface rugueuse est donc facile, rapide, se passe à la température de fusion (en fait il existe une surfusion d'environ 10^{-3} K due à la cinétique d'attachement des atomes) et l'interface suit intimement la forme de l'isotherme de solidification (1414°C pour le Si pur).
- La structure facettée : la différence entre cette structure et la structure rugueuse consiste dans ce qui se passe au niveau de la région de transition liquide vers le solide. En effet, l'interface facettée présente une faible tendance à incorporer de nouveaux atomes dans le cristal vu le faible nombre de liaisons disponibles au niveau de l'interface solide-liquide. Une interface facettée est constituée d'un plan cristallin bien précis, atomiquement lisse (aucun atome ne dépasse). Dans le cas du Si on sait que toutes les facettes sont des plans de la famille $\{111\}$. Il est difficile de faire avancer une facette car il faut tout d'abord qu'un germe, constitué de nombreux atomes, se forme à la surface. Cette germination nécessite que la facette soit surfondue par rapport à la température de fusion, dans le cas du Si, pour des vitesses de croissance habituelles, cette surfusion peut atteindre plusieurs Kelvin.

L'existence des facettes à la ligne triple SSL-TL dans le silicium multi-cristallin a été constatée par l'observation de la surface externe dans des rubans de silicium établie par EFG.

A la ligne triple SSL-TL, si l'interface solide-solide est un joint de macle, les facettes sont symétriques et constantes avec le temps [Surek 1977] alors qu'elles sont asymétriques et que leur taille change avec le temps si l'interface SS est un joint de grains déformé [Katz 1997]. Le marquage de l'interface lors de la croissance de GaSb poly-cristallin a montré de nombreuses facettes à l'intersection des joints de grains et de l'interface solide-liquide [Mitric 2006] (Figure 2.5).

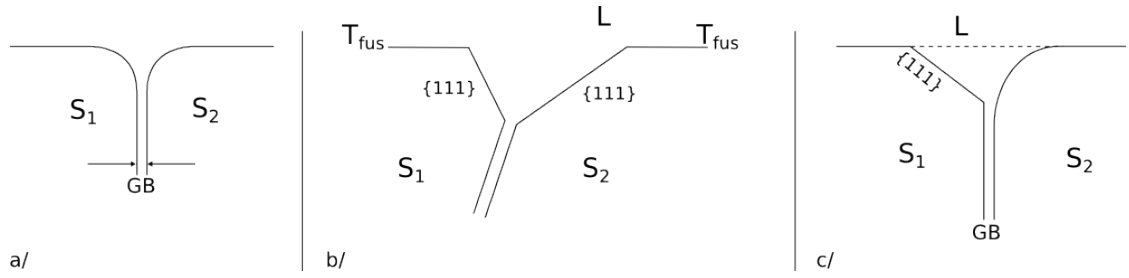


FIGURE 2.6.: Les trois configurations possibles du joint de grains à la ligne triple S1-S2-L.
 a) Joint rugueux, b) Joint facetté, c) joint mixte

L'interface peut donc être rugueuse ou facettée au niveau de la ligne triple constituée par l'intersection du plan joint de grains et les deux interfaces solide-liquide, S1-Liquide et S2-Liquide comme présenté sur la figure 2.6.

Trois cas de figure sont possibles pour le joint de grains :

- Le joint de grains est rugueux si les deux grains adjacents sont rugueux à la ligne triple, le sillon formé est rugueux.
- Le joint de grains est facetté uniquement dans les cas où deux facettes de la famille $\{111\}$ sont face à face sur des grains adjacents, le sillon est donc facetté.
- Le joint de grains est rugueux-facetté si la facette existe d'un seul côté du joint de grains mais pas de l'autre, on appellera ce type un joint mixte.

La question se pose maintenant de savoir dans quelles conditions le joint de grains à la ligne triple est rugueux ou facetté.

2.1.4. Conditions nécessaires de la croissance facetté

Dans la suite, nous considérerons que les facettes existent à l'interface solide-liquide au niveau du point triple SSL-TL dans le silicium, à condition que certains critères géométriques et énergétiques soient satisfaits.

2.1.4.1. Conditions cristallographiques

Une première considération est qu'un joint de grain, qui est une intersection avec l'interface solide-liquide est une surface fermée et peut montrer des facettes $\{111\}$ que sur certaines positions pour une orientation cristallographique donnée comme le montre la figure 2.7, où on prend le cas d'un grain croissant dans la direction $\langle 100 \rangle$. Dans ce cas 4 facettes $\{111\}$ sont possibles suivant les directions $[110]$.

Il s'ensuit que, suivant la structure d'interface du grain adjacent les trois types de ligne triple ne peuvent exister qu'à certains endroits dépendant de l'orientation cristallographique des grains. La figure 2.8 montre comment des grains, supposés croître suivant la direction $\langle 100 \rangle$ donnent un sillon facetté au mixte.

2.1.4.2. Conditions énergétiques

Pour que la croissance soit facettée au niveau de la ligne triple SSL-LT, des conditions énergétiques doivent aussi être vérifiées. Nous avons adopté une approche basée sur l'étude effectuée par [Vorontsov 1975] afin de donner les conditions nécessaires pour la présence d'une facette $\{111\}$ au niveau de la ligne triple SLV-TL dans le cas de la croissance d'un monocristal par la méthode de Cz.

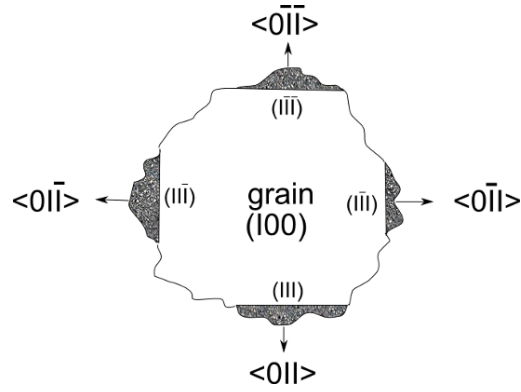


FIGURE 2.7.: Ligne triple bordant un grain qui croît dans la direction $\langle 100 \rangle$ (cette direction pointe vers le liquide, l'interface solide liquide est un plan rugueux (100)), peut présenter 4 facettes dans des directions bien précises.

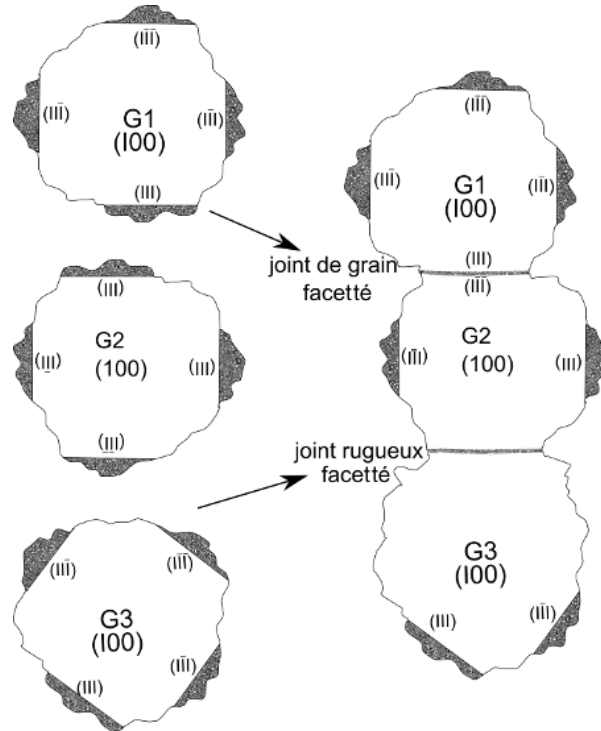


FIGURE 2.8.: Trois grains (tous trois orientés $\langle 100 \rangle$) donnant un joint facetté et un joint mixte.

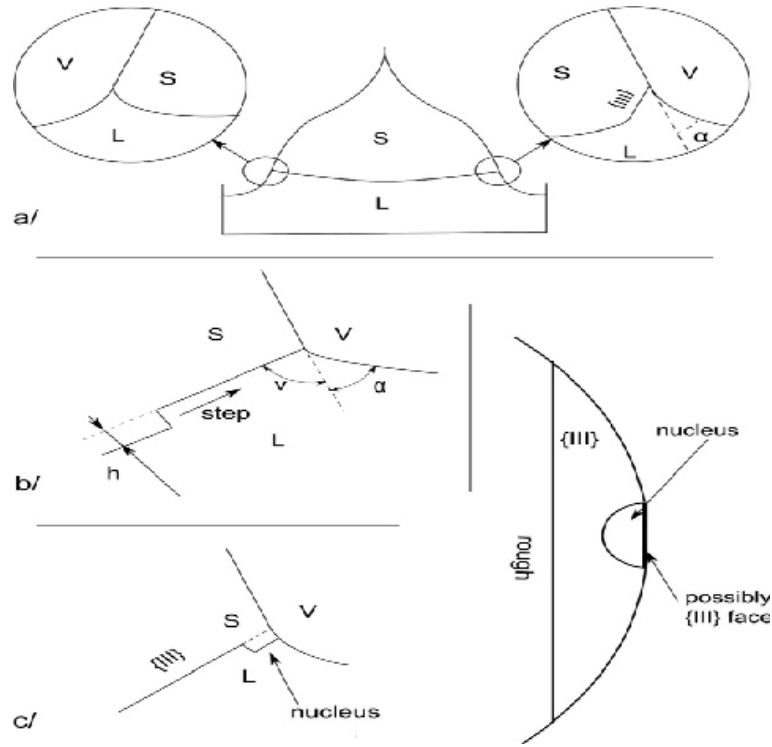


FIGURE 2.9.: Configurations géométriques de la théorie de Voronkov. Interface SL à la ligne triple TL,
 a) rugueuse (à gauche) et facettée (à droite).
 b) déplacement d'une marche sur la facette vers la TL.
 c) vues latérales et de dessus d'un germe situé à la TL sur la facette.

Voronkov a étudié la configuration de l'angle de croissance α et de l'angle ν entre l'interface solide-liquide et le cristal au point triple Solide-Liquide-Vapeur (Figure 2.9-a), il a déterminé l'intervalle de valeurs de l'angle ν qui permet la présence d'une facette $\{111\}$ au niveau du point triple. Le calcul est basé sur l'énergie libre associée à la croissance d'une marche sur la facette, de hauteur h , au niveau du point triple SLV-TL (Figure 2.9-b), l'interface est facettée si :

$$(\gamma_e - \gamma) h < 0 \quad (2.1)$$

Avec γ l'énergie de surface de la marche formée et γ_e la variation d'énergie libre due à l'incorporation de la marche au niveau du point triple. L'inégalité donnée par l'équation 2.1 n'est satisfaite que pour des valeurs de ν inférieures à une valeur maximale ν_{max} qui peut être calculée à partir des énergies de surface (Annexe A).

Notre théorie se base sur la théorie de Voronkov-Hurle en l'appliquant au silicium multicristallin en considérant par similitude que la ligne triple SLV-TL dans le cas du Si monocristallin correspond à la ligne triple SSL-TL dans le cas du Si multicristallin.

Dans le cas de l'interface facettée, l'inégalité de Voronkov (eq 2.1) doit être utilisée. Pour le point triple SSL-TL, γ_e , l'augmentation de l'énergie lorsque la marche de hauteur h atteint le point triple TL, est composée de :

- Augmentation de la longueur du joint de grains donnée par :

$$l = \frac{h}{\sin \nu} \quad (2.2)$$

– Diminution de la longueur de la facette par :

$$l \cos \nu = \frac{-h \cos \nu}{\sin \nu} \quad (2.3)$$

Si la face opposée est rugueuse, sa surface est parallèle au joint de grain et n'est pas modifiée par l'arrivée de la marche. Si elle est facettée, elle reste également inchangée, car la couche amorphe au joint de grains évite les interactions entre les deux facettes.

En se basant sur l'hypothèse que le joint de grains à une énergie σ_{GB} équivalent au double de l'énergie solide-liquide σ_{SL} .

$$\gamma_e h \geq l \frac{\sigma_{SL}}{2} + l \cos \nu \sigma_{SL}^{111} = h \frac{\sigma_{GB} + \cos \nu \sigma_{SL}^{111}}{\sin \nu} \quad (2.4)$$

On sait que le sillon formé au point triple aura un côté facetté pour toutes les valeurs de ν telles que :

$$\gamma > \frac{\sigma_{GB} + \cos \nu \sigma_{SL}^{111}}{\sin \nu} \quad (2.5)$$

Le système choisit ν afin de minimiser son énergie, par dérivation de l'équation 2.5 par rapport à ν , l'angle optimal et la variation d'énergie sont les suivants :

$$\begin{aligned} \cos \nu^0 &= -\frac{\sigma_{SL}^{111}}{\sigma_{GB}} \\ \gamma_e^0 &= \frac{\sigma_{SL}^2 + \sigma_{SL}^{111^2}}{\sigma_{SL} \sqrt{1 - \frac{\sigma_{SL}^{111^2}}{\sigma_{SL}^2}}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Si on prend $\sigma_{SL}^{111} = 0,257 \text{ J.m}^{-2}$ et $\sigma_{SL} = 0,273 \text{ J.m}^{-2}$ [Hurle 1995], on obtient $\nu^0 = 160^\circ$ comme angle entre la facette et le joint de grains pendant la croissance du silicium. Toutefois, il s'agit de la valeur minimal mais d'autres valeurs sont possibles le choix de la valeur de l'angle ν dépend aussi de ce qui se passe de l'autre côté du joint de grains et ne doit pas être trop grand ou trop petit. Si l'énergie de surface de la marche est prise égale à σ_{SL} , les valeurs de l'angle ν de la croissance des facettes possibles varient dans l'intervalle $[93^\circ, -176^\circ]$, et si elle est prise à $0,1 \text{ m}^2.\text{J}^{-1}$ [Voronkov 1975], alors ν varie dans l'intervalle $[150^\circ, -167^\circ]$.

2.1.5. Influence des paramètres de solidification sur la structure

Dans un gradient de température de 1000 à 2000 K.m^{-1} , avec une surfusion de l'ordre de quelques Kelvin, la profondeur caractéristique d'une facette est d'un millimètre et les autres dimensions doivent être du même ordre de grandeur (Figure 2.9).

Dans le cas des grands grains de taille centimétrique, les facettes n'existent pas tout autour, alors que dans le cas des petits grains de taille millimétriques cela peut se produire. Par conséquent, selon l'orientation relative des deux grains adjacents, tous les cas sont possibles : le sillon, comme nous l'avons montré, peut être facetté, ou rugueux, ou mixte. Au cours de la croissance, une transition de la dynamique d'interface d'une croissance rugueuse à une croissance partiellement facettée ou complètement facettée est possible. Donc le joint de grains peut changer de type, c'est à dire passer de rugueux à facetté et vice-versa. L'apparition des facettes est liée aux zones les plus surfondues de l'interface solide-liquide, et donc, leurs tailles dépend des conditions de croissance : surfusion, gradient de température, vitesse de croissance. Le calcul de la taille de la facette permet de déterminer le type de joint de grains et par conséquent la morphologie de l'interface.

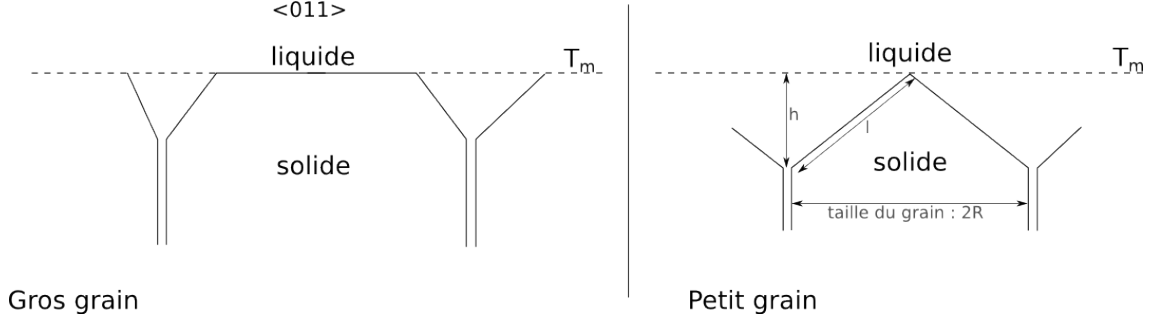


FIGURE 2.10.: Illustration de la transition rugueuse facettée.

Gauche : cas limite d'une morphologie partiellement facettée avec des petites facettes et des grandes zones rugueuses,

Droite : interface complètement facettée : la taille des facettes est importante par rapport à celle du grain.

L'interface est considérée rugueuse si la taille de la facette est inférieure à la taille du grain et elle est considérée facettée dans le cas contraire.

Pour le calcul de la taille limite de la facette on se base sur les deux représentations schématiques suivantes (Figure 2.10) :

La surfusion sur la facette dépend de la vitesse de croissance. Elle est donnée par les équations 1.11.

Pour une surfusion donnée, la hauteur h de la facette ne dépendra que du gradient de température, suivant la relation :

$$\Delta T = G_T h \quad (2.7)$$

On peut conclure que la taille de la facette est inversement proportionnelle au gradient de température et proportionnelle à la surfusion. Avec un simple calcul géométrique comme expliqué sur la figure 2.10, on peut déterminer le gradient de température limite, $G_{T_{lim}}$ pour lequel l'interface est considérée totalement facettée, c'est-à-dire que la taille de la facette est au moins égale au rayon du grain : On a :

$$R = h \tan \theta = \frac{\Delta T}{G_{T_{lim}}} \tan \theta \quad (2.8)$$

On peut en déduire :

$$G_{T_{lim}} = \frac{\Delta T}{R} \tan \theta \quad (2.9)$$

Nous avons tenté à partir de ces résultats simples de déterminer les conditions limites de gradient et de vitesse de croissance pour lesquelles le grain est rugueux ou facetté :

A partir de l'équation 2.9 donnant le gradient de température limite d'un grain facetté et si on exprime la surfusion en fonction de la vitesse de croissance à l'aide de la relation (eq 1.13) on peut déduire $G_{T_{lim}}$, on supposant un angle moyen des facettes de 45° .

Pour une taille de grain R donnée, on obtient la tendance suivante (Figure 2.11).

La figure 2.11 montre que l'interface sera totalement facettée à forte vitesse (forte surfusion) et faible gradient. Elle sera d'autant plus rugueuse que le gradient augmente et la vitesse diminue. Le résultat est en accord avec les observations de [Chen 1990] dans le cas de GaAs (Paragraphe 1.4.2).

Ce type de diagramme est très utile car, pour une taille de grain moyenne donnée, il permet de savoir sous quelles conditions l'interface sera facettée ou rugueuse. Or nous verrons

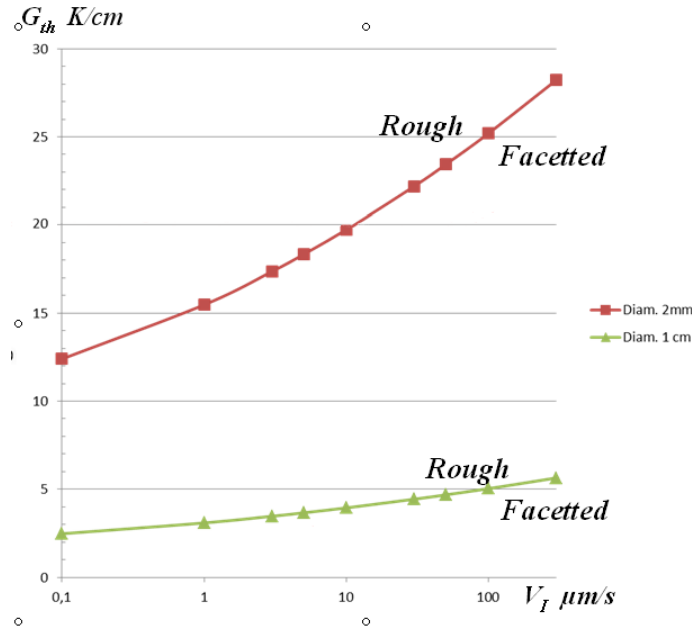


FIGURE 2.11.: Courbe donnant la transition rugueuse–facettée pour une taille de grain donnée en fonction de la vitesse d’interface.

que la structure de grains obtenue et la probabilité de maclage dépendent directement de la structure de l’interface de solidification.

2.2. Croissance du joint de grains à la ligne triple

Nous allons maintenant nous pencher en détail sur les trois morphologies possible du sillon au voisinage de la ligne triple.

2.2.1. Croissance rugueuse

2.2.1.1. Approche énergétique

Pour expliquer la présence de différents types de joint de grains, un bilan d’énergie au point triple sera établi.

A la ligne triple SSL-LT du joint de grains, l’équilibre est atteint, cela peut être décrit par l’équation de Herring :

$$\sum_1^3 \left(\sigma_i t_i + \frac{\partial \sigma_i}{\partial \beta_i} [t_i \times S] \right) \quad (2.10)$$

S vecteur unitaire dirigé le long de la ligne triple à l’intersection de trois surfaces

t_i vecteur unitaire dans le plan de l’interface i et perpendiculaire à S

σ_i énergie de la i ème surface

β angle d’ouverture du sillon

Cette approche prend en compte la dépendance de l’énergie du joint de grains et l’énergie de l’interface solide-liquide S-L vis-à-vis de l’orientation.

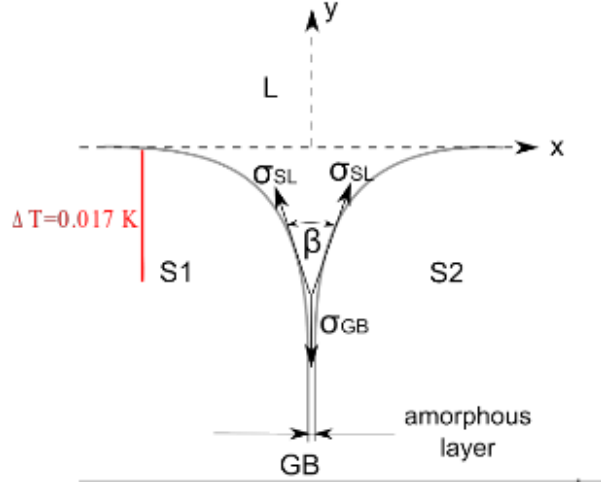


FIGURE 2.12.: Schéma de l'interface rugueuse à la ligne triple

En développant l'équation 2.10 on obtient l'équation suivante :

$$\sigma_{GB}t_{GB} + \frac{\partial\sigma_{GB}}{\partial\beta_{GB}} [t_{GB} \times S] + 2\sigma_{SL}t_{SL} + 2\frac{\partial\sigma_{SL}}{\partial\beta_{SL}} [t_{SL} \times S] = 0 \quad (2.11)$$

L'énergie du joint de grains incohérent varie très peu par rapport à l'orientation, donc $\frac{\partial\sigma_{GB}}{\partial\beta_{GB}} = 0$ de même $\frac{\partial\sigma_{SL}}{\partial\beta_{SL}} = 0$. Comme résultat simplifié de l'équation (2-12) on trouve :

$$\sigma_{GB}t_{GB} - 2\sigma_{SL}t_{GB} \cos \frac{\theta}{2} = 0 \quad (2.12)$$

A partir de cette équation on obtient une équation similaire à celle de Mullin décrivant l'équilibre au point triple.

$$\sigma_{GB} = 2\sigma_{SL} \cos \frac{\beta}{2} \quad (2.13)$$

A basse température l'énergie de surface du joint de grain incohérent est calculée à $1,3 \text{ J.m}^{-2}$. En considérant les valeurs disponibles sur l'énergie de surface solide-liquide dans le silicium (Annexe A) on obtient une valeur d'énergie de surface à température de fusion de $\sigma_{SL} = 0,273 \text{ J.m}^{-2}$ [Hurle 1995], ces valeurs ne satisfait pas l'équation 2.13 au point de fusion.

Sous l'hypothèse que $\beta = 0$, ce qui est courant dans le cas des lignes triples en métallurgie et en considérant que le joint de grains montre une couche amorphe, proche de la structure liquide, on obtient que l'énergie du joint de grains au point de fusion est $\sigma_{GB} = 0.546 \text{ J.m}^{-2}$.

Le paramètre de courbure κ de l'interface à une position donnée (x, y) dépend de la surfusion et elle est contrôlée par l'équation de Gibbs,

$$\Delta T = \nabla T y = -\frac{\sigma_{SL}}{\Delta S} \kappa \quad (2.14)$$

ΔT représente la surfusion, ∇T le gradient de température (perpendiculaire à l'isotherme SL) et ΔS l'entropie de solidification ($-1,95 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ pour Si). σ_{SL} ne change pas beaucoup dans le Si [Sens 1988] sauf à proximité de la direction $\langle 111 \rangle$ qui correspond au cas facetté et peut être, en première approximation, prise constante. Bolling et Tiller

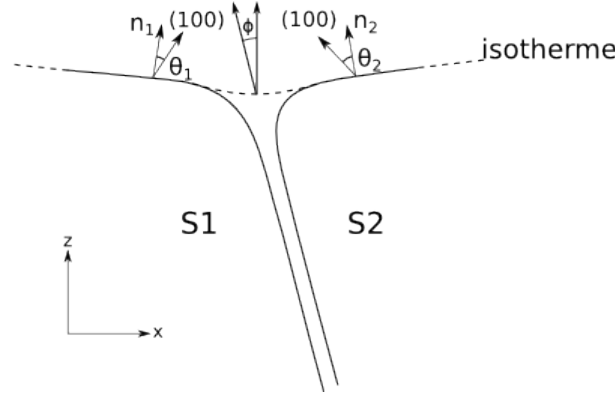


FIGURE 2.13.: Schéma d'un joint de grain rugueux-rugueux à la ligne triple

[Bolling 1960] ont résolu analytiquement cette équation, dans le cas d'une énergie de surface isotrope et $\beta = 0$. Ils ont trouvé :

$$x = K \ln \left(\frac{2K + \sqrt{4K^2 - y^2}}{y} \right) - \sqrt{4K^2 - y^2} + K \left(\sqrt{2} - \ln \left(\sqrt{2} + 1 \right) \right) \quad (2.15)$$

$$K^2 = -\frac{\sigma_{SL}}{\nabla T \Delta S}$$

Pour $x = 0$, $y = K\sqrt{2} = 17.10^{-6} m$ et pour un gradient de $1000 K.m^{-1}$ on calcule une surfusion de $\Delta T = 0,017 K$. On constate que la surfusion du sillon, liée à la courbure est très faible : Le sillon a une profondeur de $17 \mu m$. On considérera que ces valeurs sont négligeables. Par conséquent l'interface rugueuse et l'isotherme sont confondues.

2.2.1.2. Approche cinétique

Quand les conditions nécessaires à l'apparition de facettes ne sont pas satisfaites, la croissance est rugueuse au niveau du point triple SSL-TL. Donc le joint de grain est rugueux-rugueux.

Dans ce cas, la croissance du joint de grain obéit aux mêmes lois que la croissance dans les alliages métalliques.

La cinétique de croissance des différentes orientations est définie en considérant le nombre de paires de liaisons créées nécessaire à l'attachement d'un atome [Bolling 1960], l'orientation $\langle 111 \rangle$ correspond au cas facetté mais on considère en générale que les directions proches de cette valeur sont les plus lentes. Dans le silicium nous trouvons la relation entre les orientations cristallographiques $[100]$ et $[111]$

$$\frac{k_{[100]}}{k_{[111]}} = \frac{k_{max}}{k_{min}} = 1,5 \quad (2.16)$$

D'après [Steinbach 1995], la valeur absolue du coefficient cinétique est définie par la probabilité de germination d'un germe à deux dimensions d'une monocouche atomique, mais aucune estimation fiable de cette valeur n'est disponible. Il prend alors la valeur :

$$\frac{k_{max}}{k_{[111]}} = 2,4 \quad (2.17)$$

Avec k_{max} la cinétique d'une interface rugueuse.

2. Modèle physique-chimique de l'évolution des joints de grains

[Atwater 1988] a proposé une relation entre les cinétiques pour deux grains ayant des orientations [110] et [100] liées par un joint de grain.

$$\frac{k_{[100]}}{k_{[110]}} = 1, 2 \quad (2.18)$$

Donc le coefficient cinétique $k(hkl)$ dépend de l'orientation cristallographique des grains à l'interface SL.

Nous proposons d'utiliser ce coefficient cinétique pour déterminer la direction de croissance du joint de grains. En effet les deux interfaces S_1L et S_2L avancent à la même vitesse qui est la vitesse normale à l'isotherme compte tenue de la faible surfusion de ces interfaces (10^{-5} K). Cependant on considère que le grain qui a le coefficient cinétique le plus élevé se développe au détriment de son voisin.

Donc l'orientation du joint de grains est calculée comme suit (Figure 2.13) :

$$\phi_{G1/G2} = \frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{k_{G1}(\theta_1)}{k_{G2}(\theta_2)}\right) \quad (2.19)$$

$\phi_{G1/G2}$ orientation du joint de grain rugueux par rapport à la direction de solidification
 $k_{G1}(\theta_1), k_{G2}(\theta_2)$ coefficients cinétiques des grains limitant le joint rugueux

On conclut de cette approche que la croissance d'un joint de grains rugueux-rugueux au voisinage de la ligne triple est assimilée à la croissance d'une structure colonnaire unidirectionnelle, il s'accompagne d'une sélection des joints de grains. Ce mécanisme aboutit à une diminution de la densité des grains au fur et à mesure que la croissance s'opère. Les grains qui persistent sont ceux qui ont une cinétique rapide et qui sont les mieux orientés par rapport à la direction de croissance.

Il en résulte que l'orientation du joint de grains au point triple dépend de la cinétique des grains adjacents au joint, en fonction de la désorientation entre les deux grains (Figure 2.13).

2.2.2. Croissance facettée

Dans la suite, nous considérerons que les facettes existent à l'interface solide-liquide au niveau du point triple SSL-TL dans le silicium, à condition que les critères géométriques et énergétiques, définis au paragraphe 2.1.4 soient satisfaits.

2.2.2.1. Approche énergétique

Dans le cas d'un joint facetté, l'équilibre des énergies au point triple est établi entre le joint de grains et les plans $\{111\}$ des facettes formant le dièdre au point triple (Figure 2.14).

L'énergie du joint de grains et l'énergie de l'interface solide-liquide au niveau de la ligne triple dépendent directement de la désorientation.

La désorientation cristallographique entre les deux grains implique qu'une facette est plus inclinée que l'autre par rapport à l'isotherme de solidification. La déformation au niveau de la ligne triple SSL-TL est plus importante.

Etablir le bilan d'énergie à l'équilibre au point triple nécessite de prendre en compte toutes Les énergies qui contribue à cette équilibre.

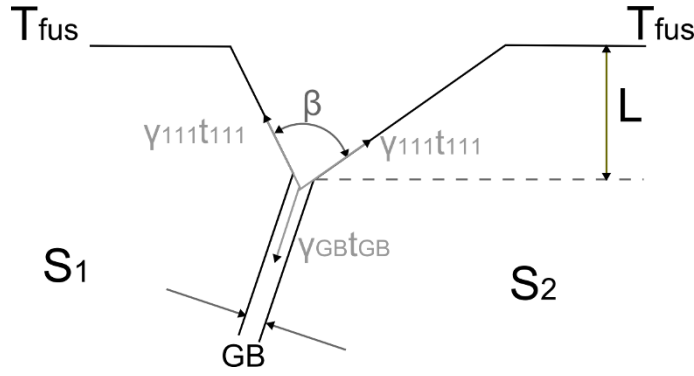


FIGURE 2.14.: Schéma du joint facetté à la ligne triple

Dans le cas d'un joint facetté l'équation de Herring exprimant le bilan d'énergie à l'équilibre au point triple SSL-TL s'écrit :

$$\sigma_{GB}t_{GB} + \frac{\partial\sigma_{GB}}{\partial\beta_{GB}}[t_{GB} \times S] + 2\sigma_{\{111\}/l}t_{\{111\}/l} + 2\frac{\partial\sigma_{\{111\}/l}}{\partial\beta_{\{111\}/l}}[t_{\{111\}} \times S] = 0 \quad (2.20)$$

[Katz 1997] a adopté une autre approche en considérant que le bilan d'énergie au point triple entre l'interface solide liquide et le joint de grains, doit prendre en compte le gradient thermique au niveau de l'interface solide-liquide. C'est la condition pour avoir une croissance hors équilibre (Figure 2.14).

Donc le bilan d'énergie au point triple hors équilibre s'écrit :

$$\sigma_{GB}t_{GB} + \frac{\partial\sigma_{GB}}{\partial\beta_{GB}}[t_{GB} \times S] + 2\sigma_{\{111\}/l}t_{\{111\}/l} + 2\frac{\partial\sigma_{\{111\}/l}}{\partial\beta_{\{111\}/l}}[t_{\{111\}} \times S] = G\Delta T = GL|\nabla T| \quad (2.21)$$

Le terme $GL|\nabla T|$ exprime une force appliquée sur la ligne triple, avec ΔT la surfusion au niveau du joint de grain imposée par l'orientation des facettes $\{111\}$, ∇T est le gradient de température au niveau de l'interface solide-liquide. G est un paramètre qui dépend des propriétés du matériau.

De même que le cas d'un joint rugueux, le terme $\frac{\partial\sigma_{GB}}{\partial\beta_{GB}}$ est négligeable, d'où le résultat suivant :

$$\sigma_{GB} - 2\sigma_{\{111\}/l} \cos \beta \pm 2\frac{\partial\sigma_{\{111\}/l}}{\partial\beta_{\{111\}/l}} \sin \beta = G\Delta T \quad (2.22)$$

Le terme $\frac{\partial\sigma_{\{111\}/l}}{\partial\beta_{\{111\}/l}}$ est une fonction de l'angle d'orientation, il est discontinu aux plans $\{111\}$. On suppose que cette variation est toujours positive, cela peut s'expliquer physiquement par le fait que l'avancement de la facette $\{111\}$ est dans le même sens que l'avancement du front de la cristallisation.

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\beta_{\{111\}/l}} = \sigma'_{\{111\}/l} \quad (2.23)$$

Cette équation a une solution si :

$$\sigma_{GB} - 2\sigma_{\{111\}/l} \cos \beta \pm 2\frac{\partial\sigma_{\{111\}/l}}{\partial\beta_{\{111\}/l}} \sin \beta = G\Delta T = G\nabla TL > 0 \quad (2.24)$$

DDans ce cas la profondeur L du sillon dépend de l'énergie σ_{GB} et du gradient.

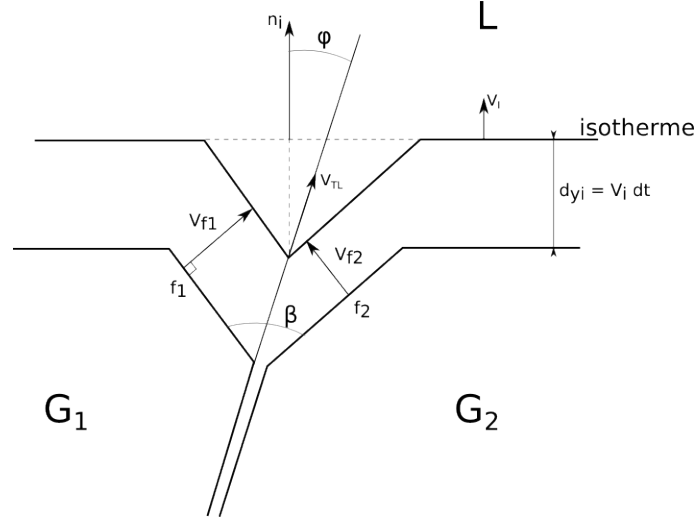


FIGURE 2.15.: Configuration géométrique obtenue pour les deux facettes durant la croissance

D'après [Katz 1997] l'interprétation physique de ces résultats est que la marche atomique se forme au niveau de la ligne triple là où la surfusion est maximale et s'étend sur la facette.

Ce modèle qui ajoute une force pour équilibrer les tensions superficielles à la ligne triple, ne prend pas en compte la cinétique or la structure facettée de l'interface est un phénomène strictement cinétique. Il suppose que les conditions de croissance hors équilibre sont une conséquence directe du gradient de température au niveau de l'interface est donc il exprime la surfusion en fonction du gradient thermique $\Delta T = L \nabla T$ or la surfusion est plutôt une fonction de la vitesse d'interface $\Delta T = f(V_i)$.

Cependant, on se peut demander s'il est justifié d'envisager un équilibre des forces, alors que la croissance des facette se produit hors équilibre. C'est pourquoi nous avons préféré adopter l'approche de Voronkov décrit dans le paragraphe 2.1.4.2.

2.2.2.2. Approche cinétique

Dans le cas de la croissance facettée la morphologie du sillon à la ligne triple va imposer l'orientation du joint de grain au cours de la croissance.

En effet, à la ligne triple SSL-TL, la surfusion ou fond du sillon est la même pour les deux facettes cela implique que les deux facettes délimitant le joint de grain croissent à une vitesse identique, mais pas dans la même direction par rapport à l'isotherme de solidification.

Il s'ensuit que le joint de grains va suivre la direction de la bissectrice des deux facettes. La profondeur du sillon sera fixée par la géométrie du système.

En régime stationnaire la ligne triple (le fond du sillon) avance verticalement à la même vitesse que l'interface V_i , on a donc :

$$V_{TL} = \frac{V_i}{\cos \varphi} \quad (2.25)$$

Les facettes font un angle de $\frac{\beta}{2}$ par rapport à la direction du joint de grains donc :

$$V_f = V_{TL} \sin \frac{\beta}{2} \quad (2.26)$$

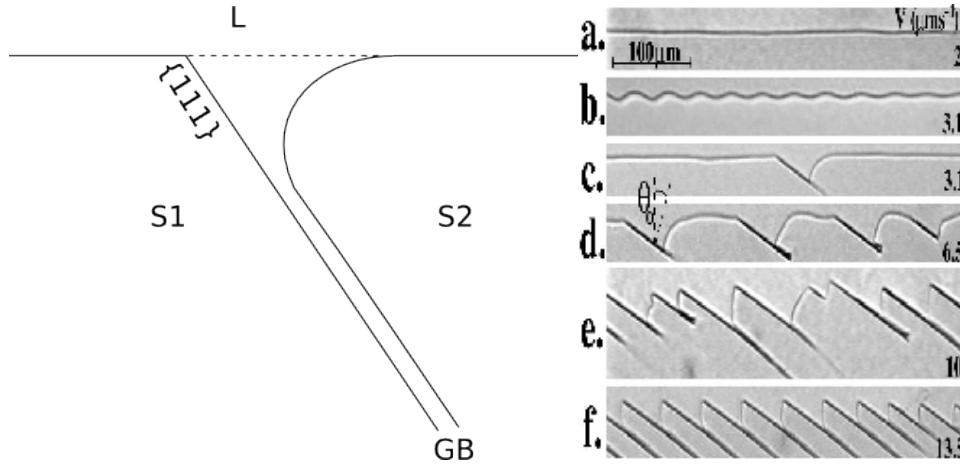


FIGURE 2.16.: a) Schéma d'un joint de grain mixte,
b) Morphologie d'interface observées dans le cas d'un système facetté-rugueux en fonction de la vitesse de croissance [Brözsönyi 2001]

Elle est donnée par la relation :

$$V_f = \frac{V_i \sin \frac{\beta}{2}}{\cos \varphi} \quad (2.27)$$

Elle est reliée à la surfusion ΔT via la relation quadratique de Voronkov dans le cas du silicium avec dislocations :

$$V_f(\Delta T) = 300\Delta T^2 \quad (2.28)$$

Dans le cas de silicium sans dislocation la vitesse de la facette est donnée par [Miller 2011]. Connaissant la surfusion et le gradient thermique, la profondeur du sillon h se calcule par l'équation 2.28.

2.2.3. Croissance facetté-rugueux

L'interface solide liquide peut présenter aussi des morphologies facettées- rugueuses à la ligne triple SSL-TL comme présenté sur la (Figure 2.16-a). Le côté rugueux ne nécessitant qu'une surfusion faible de 0,017 K (comme calculé dans le paragraphe 2.2.1), pour une telle surfusion il ne peut pas y avoir de germination sur la facette qui reste immobile, par conséquent le coté rugueux avancera et bloquera la facette. Le joint de grains sera donc orienté suivant la facette.

Cette morphologie d'interface mixte est observée expérimentalement uniquement dans le cas de la solidification dirigée des systèmes facettés. Lorsque qu'aucune source de marche n'est disponible, la facette se développe à travers la germination et la propagation de la surface de germination qui est un processus très lent à faible surfusion. En fait, la vitesse de croissance d'une facette parfaite est totalement négligeable lorsque la surfusion est inférieure à une certaine valeur finie (4 K pour le Si). Un tel comportement a été clairement observé lors de la solidification pour des faibles surfusions d'un grand nombre de systèmes facettés.

Des expériences menées par [Brözsönyi 2001] de croissance dans le cas de CCH4 ont montré que la facette nématique smectique B de CCH4 est capable de rester immobile pour des surfusions faibles de 0,1 K (Figure 2.16-b). Un tel phénomène, qui n'a jamais été observé auparavant, est évidemment très spécifique à la solidification directionnelle facettée-rugueuse.

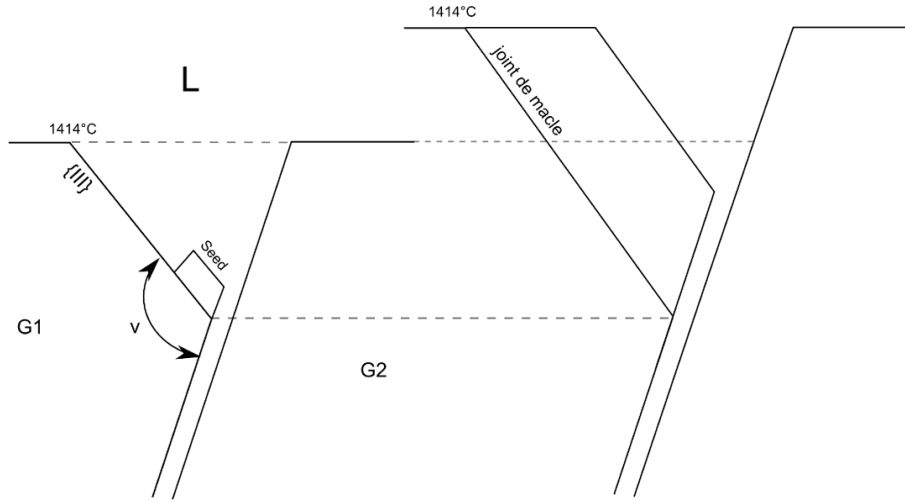


FIGURE 2.17.: Apparition d'un germe en position maclée permettant l'avancée de la facette, donnant ensuite naissance à un joint de macle qui prend l'orientation de la facette à t et $t + dt$

2.3. Joint de macle-joint cohérent

Il est connu que les impuretés, notamment le carbone, impactent fortement le phénomène de maclage dans le silicium. Ravi [Ravi 1977] a supposé qu'une couche de carbone pourrait être positionnée au plan de maclage, formant le composé SiC. Ce mécanisme est appuyé par le fait que les défauts d'empilement dans le SiC ont une très faible énergie, inférieure à celle du Si. Cette idée a été confirmée par des analyses EDX HREM dans les rubans, qui ont montré que le carbone était en effet situé à la limite des macles [Werner 2003, Vernon-Parry 2005]. Dans notre approche ces effets ne sont pas pris en compte, seul le silicium pur est considéré. En outre, les effets de contrainte ne sont pas considérés, car la contrainte mécanique à l'interface solide-liquide dans la coulée de lingots est limitée à la pression hydrostatique du liquide et les gradients de température lors de la coulée de lingots de Si sont faibles, de l'ordre de 1000 K.m^{-1} [Delannoy 2005] ou 2000 K.m^{-1} [Fujiwara 2006]. Cependant ces contraintes impactent la génération des macles dans la croissance des rubans de Si par la technique EFG sous gradient de température élevé (30000 K.m^{-1}) [Leipold 1977].

Nous avons développé un modèle théorique permettant de donner les conditions nécessaires à l'apparition des macles [Duffar 2010], cette approche se base sur la théorie Voronkov-Hurle [Hurle 1995] et [Voronkov 1975] appliquée au silicium multicristallin photovoltaïque. Par analogie, le rôle de la ligne triple solide-liquide-vapeur (SLV-TL) dans le cas de la croissance du monocristal sera joué par la ligne triple solide-solide-liquide (SSL TPL) qui apparaît quand un joint de grains croise l'interface solide-liquide dans le cas multicristallin.

Le maclage ne peut pas se produire dans le cas d'un joint de grains rugueux car dans ce cas les atomes s'attachent au solide un à un, ils n'ont pas d'orientation particulière et suivent l'orientation cristalline du solide. Dans le cas du joint de grains facetté, il peut arriver que le germe nécessaire au déplacement de la facette soit orienté en position maclée. Comme nous avons vu au paragraphe 2.1.4 des considérations énergétiques donnent des conditions sur l'angle ν entre le joint de grains et la facette (Figure 2.17).

Dans le cas d'un joint de grains incohérent, avec une couche amorphe, le germe apparaissant au niveau de la ligne triple SSL-TL n'interagit pas avec l'autre face du sillon

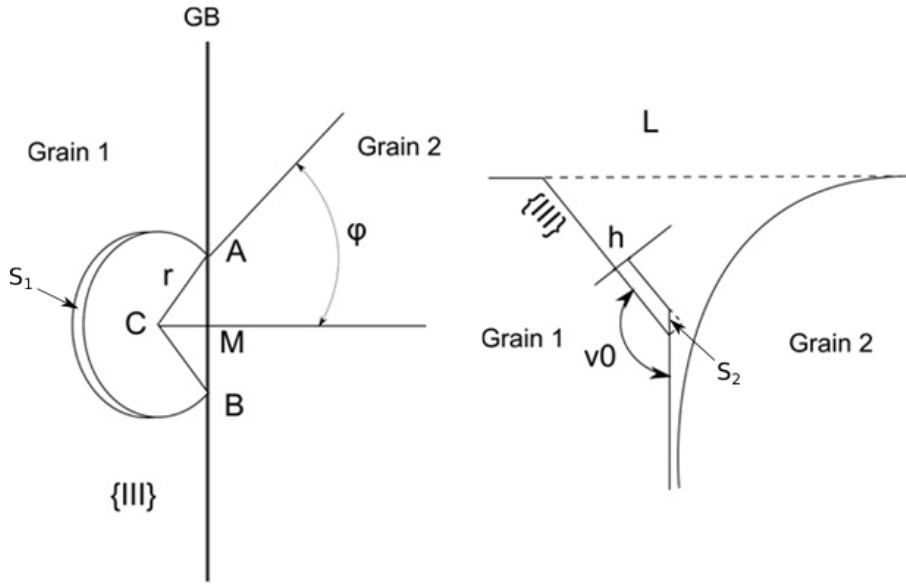


FIGURE 2.18.: a) vue de dessus de l'interface au moment de l'apparition d'un germe sur la ligne SSL-PT,
b) vue de coté de l'interface au moment de la germination sur la ligne triple G1G2L

au niveau du joint de grains à condition qu'il n'y ait pas des dislocations traversant sa surface, la facette croît par germination bidimensionnelle (paragraphe 1.4.2). Le germe est susceptible d'apparaître au fond du sillon sur la ligne triple SSL-TL, car c'est l'endroit où la surfusion est maximale et car il est tronqué par rapport à un germe qui apparaîtrait ailleurs sur la facette. Il va adopter la forme de la figure 2.10, où, en raison du théorème de Wulff :

$$\frac{CM}{CA} = -\frac{\gamma_e}{\gamma} \quad (2.29)$$

Avec γ_e décrit par l'équation 2.4.

Sur la ligne triple SSL-TL, on suppose qu'on obtient la formation d'un germe tronqué de géométrie cylindrique de hauteur h et de rayon r . Ce germe est composé d'un volume V_m , d'une surface latérale S_1 et d'une surface transversale S_2 comme illustré sur la figure 2.18

Avec

$$\begin{aligned} V_m &= [(\pi - \varphi) + \sin \varphi \cos \varphi] r^2 h \\ S_1 &= 2(\pi - \varphi) r h \\ S_2 &= 2r \sin \varphi \frac{h}{\sin \nu} \end{aligned}$$

L'expression de l'énergie libre de formation d'un germe normal tronqué ΔG_R s'écrit comme suit :

$$\Delta G_R = V_m \Delta S \Delta T + S_1 \gamma + S_2 \sigma_{SL} \quad (2.30)$$

Du fait que la hauteur h du germe est faible par rapport à son rayon, on néglige l'effet de la troncature du germe formé sur l'angle ν dans l'estimation du volume et de la surface latérale. La dérivation de l'équation 2.30 donne le rayon critique du germe formé.

$$r_T^* = \frac{(\pi - \varphi) \gamma + \sigma_{SL} \frac{\sin \varphi}{\sin \nu}}{[(\pi - \varphi) + \sin \varphi \cos \varphi] \Delta S \Delta T} \quad (2.31)$$

2. Modèle physique-chimique de l'évolution des joints de grains

La surfusion pour la nucléation sur les facettes dans le silicium varie de 1,5 à 9 K pour la solidification dirigée par les techniques de Czochralski (vitesse de croissance de 3 à 30 $\mu m.s^{-1}$). La relation vitesse-surfusion a été précisée [Fujiwara 2006] pour se conformer à la loi cinétique donnée par Obretenov [Obretenov 1989], qui peut être utilisée pour estimer la surfusion pour une vitesse de croissance donnée. La forme spécifique du germe impacte les coefficients de la formule Obretenov, qui n'est pas connue pour un germe tronqué dans notre cas, mais il doit être compris entre 2π (germe circulaire) et 4 (germe carré). Pour une surfusion de 9 K et un angle ν_0 entre le joint de grains et la facette, le rayon des germes critiques sur la facette est de $8.10^{-9} m$.

Dans le cas d'un germe maclé l'énergie de formation ΔG_M est augmentée d'un terme correspondant à l'énergie de macle :

$$\Delta G_M = V_m \Delta S \Delta T + S_1 \gamma + S_2 \sigma_{SL}^{111} + \sigma_{SS}^{\Sigma 3} S_{\Sigma 3} \quad (2.32)$$

avec $S_{\Sigma 3} = [(\pi - \varphi) + \sin \varphi \cos \varphi] r^2$.

Par dérivation de cette équation, le rayon critique d'un germe maclé sera donné par :

$$r_T^* = \frac{(\pi - \varphi) \gamma + \sigma_{SL} \frac{\sin \varphi}{\sin \nu}}{[(\pi - \varphi) + \sin \varphi \cos \varphi] \left[\Delta S \Delta T + \frac{\sigma_{SS}^{\Sigma 3}}{h} \right]} \quad (2.33)$$

Un germe critique maclé peut exister si la condition classique suivante est satisfaite :

$$-\Delta S \Delta T h > \sigma_{SS}^{\Sigma 3}$$

Cette condition, indépendante de ν et φ , s'applique pour les germes tronqués ainsi que les non tronqués. Par conséquent, l'énergie de plan de macle devrait être inférieure à 8 $mJ.m^{-2}$ si la surfusion est de 9 K. A basse température l'estimation numérique de l'énergie des défauts d'empilement $\sigma_{SS}^{\Sigma 3}$ varie de 26 à 70 $mJ.m^{-2}$ [Bristowe 1999]. Les valeurs expérimentales varient entre 30 et 60 $mJ.m^{-2}$ [Artemyev 1990, Antipova 1989]. Il n'est pas clair comment les énergies varient en fonction de la température, mais une diminution significative, entre la température ambiante et la température de fusion, doit être considérée afin de permettre au germe de macler avec une surfusion de quelques Kelvin. Par ailleurs les impuretés, en particulier le carbone, peuvent beaucoup diminuer cette énergie [Iwatta]. Cette condition est nécessaire pour que le maclage ait lieu, mais n'est pas suffisante à cause de la compétition entre l'apparition d'un germe régulier et d'un germe maclé.

La probabilité de maclage peut être calculée par la distribution de Boltzmann des germes. Le nombre de germes normaux présents à un moment donné est :

$$N_M = N_0 e^{-\frac{\Delta G_M}{kT}} \quad (2.34)$$

Tandis que le nombre de macles sera donné par :

$$N_T = N_0 e^{-\frac{\Delta G_T}{kT}} \quad (2.35)$$

D'où la probabilité de maclage PM donnée par :

$$P_T = \frac{e^{-\frac{\Delta G_T}{kT}}}{e^{-\frac{\Delta G_R}{kT}} + e^{-\frac{\Delta G_T}{kT}}} \approx e^{\frac{\Delta G_R - \Delta G_T}{kT}} \quad (2.36)$$

La probabilité obtenue est très faible (10^{-12}) par rapport à ce qu'on constate réellement. Ce résultat ne peut être expliqué ni par une forte surfusion ni par les paramètres de

calcul qui influencent peu le résultat. Voronkov a proposé une condition supplémentaire. Lorsque $\nu = 109^\circ$, le côté du germe formé au point triple le long du joint de grain est un plan $\{111\}$ avec une énergie de surface $\sigma_{SL}^{111} < \sigma_{SL}$. En conséquence, l'énergie de surface ainsi que le rayon critique du germe maculé seront modifiés et le rayon critique du germe maculé devient [Hurle 1995] :

$$r_T^* = \frac{(\pi - \varphi) \gamma + \sigma_{SL}^{111} \frac{\sin \varphi}{\sin \nu}}{[(\pi - \varphi) + \sin \varphi \cos \varphi] \left[\Delta S \Delta T + \frac{\sigma_{SS}^{\Sigma 3}}{h} \right]} \quad (2.37)$$

En réalité [Pohl 2010] dans ses simulations numériques a montré que le germe maculé peut spontanément générer un côté suivant l'orientation $\{111\}$ dans ce cas le joint de grains se réoriente pour faire un angle de 109° avec la facette.

En utilisant les données disponibles sur les énergies des diverses surfaces en présence (énergie de joint de grains, de joint de macle, de l'interface solide-liquide (Annexe A)), et pour $\nu = 109^\circ$, l'équation 2.36 donne une probabilité de maclage de 10^{-8} , à condition que l'énergie du joint maculé soit plus faible que 2 mJ.m^{-2} , soit un ordre de grandeur inférieur à l'énergie publiée à basse température. Cette probabilité prend en compte l'épaisseur de la marche de croissance - $0,315 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ - ce qui correspond à l'apparition d'une macle tous les 3 cm environ. Cette valeur est plus élevée que l'observation expérimentale (1 mm environ), mais du même ordre de grandeur.

Finalement ce modèle bien que dépendant de nombreux paramètres mal connus (énergies de surface) peut expliquer pourquoi seulement certains joints de grains sont maculés (il faut des facettes et un angle satisfaisant avec le joint de grains) et pourquoi les plans de macles sont parallèles et périodiquement distribués dans un grain.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé des modèles théoriques nécessaires à la description de l'évolution de la structure de grains dans les lingots de silicium. Pour discuter la présence des facettes et le maclage nous nous sommes basés principalement sur la théorie proposée par Voronkov et Hurle dans le cas de la croissance d'un mono-cristal par la méthode Czochralski. Pour établir ce modèle, nous avons supposé que :

- Le Si est pur et donc l'effet des impuretés sur le maclage n'est pas considéré
- L'effet des contraintes n'est pas non plus considéré
- Pas de dislocations limitant la germination 2D sur les facettes
- Les joints de grains sont incohérents à l'exception du joint de macle $\Sigma 3$

Nous avons montré que, pour qu'une facette $\{111\}$ existe au niveau de la ligne triple SSL-TL, l'orientation cristallographique des grains doit être pris en compte, et l'angle entre le joint de grains et la facette devrait satisfaire l'inégalité donnée par l'équation 2.24. Cette condition nécessaire pour la présence des facettes $\{111\}$ au point triple, nous permet d'identifier trois types de joints de grains possibles :

- Joint rugueux : les deux grains délimitant le joint de grains ne présentent pas une orientation favorable pour l'apparition des facettes, et dans ce cas l'interface solide-liquide à la ligne triple est rugueuse.
- Joint facetté : les deux grains présentent des facettes $\{111\}$ à la ligne triple. Ils satisfont les conditions sur la présence de la facette donnée par l'inégalité 2.24.
- Joint facetté-rugueux : sur la ligne triple un grain présente une facette $\{111\}$ mais pas le grain voisin.

2. Modèle physique-chimique de l'évolution des joints de grains

Seul le phénomène de maclage est responsable de l'apparition de nouvelles interfaces au cours de la croissance dans le silicium multicristallin conformément aux résultats expérimentaux de [Voigt 1988] et [Gallien]. Un germe maclé peut croître sur une facette $\{111\}$ s'il satisfait les conditions énergétiques et une probabilité donnée. On déduit de cette étude que la probabilité de maclage est comparable à ce qu'on observe expérimentalement seulement dans les cas où l'angle entre la facette et le joint de grain est 109° sauf cas particulier où le joint de grain change de direction. Ceci explique pourquoi seulement certains grains présentent des macles et que celle-ci sont parallèles entres elles.

Cependant, le maclage peut se produire par le mécanisme proposé seulement si l'énergie du joint de macle au point de fusion est plus faible que ce qui est connu pour les basses températures, ou si la surfusion sur la facette est de 20 K, au lieu d'une valeur maximale de 9 K. Il est à noter que Hurle arrive aux mêmes conclusions lorsque l'on considère le maclage de la croissance Czochralski d'InP ou GaAs. Une limitation plus sévère du modèle est que les résultats sont très sensibles à l'ensemble des paramètres physiques utilisés pour l'application numérique. Inclure l'effet des impuretés permettrait clairement d'améliorer le modèle, car elles sont susceptibles de diminuer l'énergie de surface. Des valeurs plus précises des énergies de surface du silicium pur et impur proche de la température de fusion donneraient une plus grande confiance dans le modèle.

La vitesse de croissance et le gradient de température influencent la présence des facettes et donc la génération des macles. La vitesse de croissance contrôle la surfusion et le gradient thermique agit à travers la surfusion et la profondeur du sillon, qui dépend de l'angle entre la facette et le joint de grains. Ce modèle analytique va maintenant être utilisé dans la simulation de la structure du silicium multicristallin, en tenant compte de la génération des macles, dans le but d'étudier l'effet des paramètres de croissance sur la structure.

3. Approche de la modélisation géométrique de la microstructure des grains au cours de la croissance du Si multicristallin

Introduction

La microstructure du silicium multicristallin évolue au cours du temps : des grains vont grossir alors que d'autres vont disparaître. Comme elle a une influence sur les propriétés photovoltaïques du silicium, il est donc important de simuler cette évolution afin de prédire la microstructure de grains du lingot.

Quelques méthodes permettant de simuler la croissance des grains existent déjà, comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 1, notamment :

Une méthode de champs de phase appliquée à la croissance de silicium et développée par Steinbach [Steinbach 1995], la méthode CAFE, pour la croissance dendritique dans des alliages métalliques, utilisée dans la simulation des structures dendritiques [Gandin 1995] et la méthode des éléments finis utilisée pour la simulation de la croissance facettée d'un monocristal [Weinstein 2005]. Toutefois, le caractère facetté de la croissance - comme c'est le cas dans le silicium - est peu souvent traité. Nous allons donc développer notre propre modèle basé sur les lois détaillées précédemment (Chapitre 2), simplifié et adapté au cas 2D, ainsi que sur quelques constatations expérimentales.

Dans ce chapitre nous proposons une nouvelle approche de la modélisation de la croissance de la microstructure de grains dans le silicium multicristallin qui consiste à reconstituer la topologie de la cristallisation à partir de la croissance des joints de grains. Cette méthode se base sur l'analyse dynamique bidimensionnelle de l'interface solide-liquide (rugueuse, facettée, mixte) au voisinage des joints de grains au cours de la solidification tout en prenant en compte les phénomènes physico-chimiques existant à l'échelle microscopique. Cette analyse est basée sur le modèle théorique développé dans le chapitre 2, simplifié et adapté au cas 2D. La méthode, présentée ici, implique le couplage, à chaque pas de temps, entre les mécanismes physico-chimiques qui interviennent lors de l'avancement de l'interface associée au champ de température.

Nous avons développé un modèle qui nous permet de suivre l'évolution de la géométrie des grains au cours de la croissance. Nous l'avons implémenté dans le code MiMSiS et nous avons utilisé un outil de maillage MiM adapté à notre problème.

La première partie est dédiée aux calculs de champs de température pour chaque pas de temps, nœud par nœud, dans un système symétrique cartésien avec la méthode des éléments finis. La figure 3.1 décrit le domaine étudié. Le transfert thermique dans le solide et le liquide est supposé être dominé par la conduction thermique et gouverné par les équations de la chaleur.

La deuxième partie calcule l'évolution géométrique de la structure des grains en appliquant le modèle établi dans le chapitre 2 et basé sur la description des mécanismes

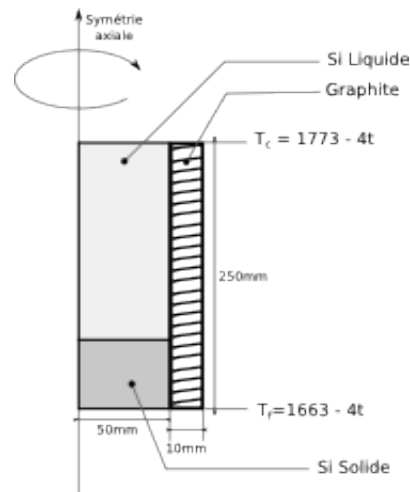


FIGURE 3.1.: Représentation du domaine modélisé

intervenant au niveau des joints de grains et au voisinage de la ligne triple. Le modèle relie les principaux mécanismes d'orientation et d'évolution des joints de grains à l'histoire thermique de la solidification d'un échantillon.

Naturellement, le problème dépend de l'orientation cristallographique des grains et donc tridimensionnel. Nous émettrons des hypothèses simplificatrices de façon à la ramener à un problème bidimensionnel.

Notre objectif est ainsi :

- Etablir la faisabilité de la simulation de la microstructure de grains par cette méthode
- Vérifier la cohérence des résultats obtenus
- Préparer ainsi la voie vers une simulation tridimensionnelle, beaucoup plus difficile

3.1. Modèle de transfert de chaleur dans le lingot au cours de la solidification

La forme du front de solidification dans le silicium joue un rôle essentiel sur la structure des grains comme nous l'avons vu au cours des chapitres 1 et 2. C'est pourquoi la modélisation des transferts thermiques doit être la plus précise possible.

La résolution du problème thermique de solidification du silicium repose sur l'équation de conservation de l'énergie totale, celle-ci ayant différentes formulations décrites plus loin. Pour résoudre ce problème, nous avons choisis la méthode à capacité calorifique équivalente [Anderhuber 1995] dite Cpce. Cette méthode est simple et permet d'obtenir l'évolution du champ de température dans le domaine étudié sous certaines conditions physiques. Elle permet de calculer l'évolution temporelle d'un front de solidification sans modifications de la géométrie et du maillage.

Par la suite la localisation du front de solidification est obtenue à l'aide d'une méthode à maillage fixe. Pour cette partie nous avons utilisé le code MiM développé au niveau du laboratoire par [Duterail].

3.1.1. Calcul du champ de température : méthode Cpce

La formulation en température de l'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} - \nabla \cdot (K^{th} \nabla T) = \Delta H \quad (3.1)$$

La méthode choisie, de capacité calorifique apparente, consiste à intégrer le dégagement de chaleur latente à la capacité calorifique du matériau solidifié sur un intervalle de solidification d'épaisseur donnée ε .

La loi mathématique représentant cette grandeur est donnée par une fonction en cloche sur un intervalle de température centré sur la température de fusion :

$$\frac{1}{T_l - T_s} \int_{T_s}^{T_l} C_{pce} dT = L \quad (3.2)$$

L est la chaleur latente de fusion. Le terme ΔH est traduit par une capacité calorifique équivalente C_{pce}

$$\Delta H = -\rho C_{pce} \frac{dT}{dt} \quad (3.3)$$

L'équation de conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$\rho_i (c_p + C_{pce}) \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-K_i^{th} \nabla T) = 0 \quad (3.4)$$

Un modèle de capacité calorifique équivalente est donné par la fonction gaussienne suivante (annexe C) :

$$C_{pce} = 15 \frac{L}{8\varepsilon} \left(\frac{(T - T_f)^4}{2\varepsilon^4} - \frac{(T - T_f)^2}{\varepsilon^2} + 0,5 \right) \quad (3.5)$$

Le système simulé correspond à un creuset cylindrique, tel qu'utilisé dans l'expérience de Bridgman VB2 du laboratoire, et qui permet d'obtenir des lingots de silicium de 25 cm de long et de 10 cm de diamètre. La symétrie axiale du système permet de réduire le domaine d'étude au demi-domaine et d'utiliser un modèle 2D (Figure 3.1).

L'échange thermique entre le creuset et les parois latérales du four est supposé nul. Les températures des parois supérieures et inférieures sont contrôlées au cours du temps. La croissance est induite par la réduction de température sur le dessus (température chaude) et le dessous (température froide) proportionnellement au temps en gardant une différence de température constante (en fonction du temps). Le flux de chaleur radial est nul $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, ce qui correspond à la zone adiabatique du four. On suppose également que les transferts de chaleur dans les phases liquides et solides sont dominés par la conduction (on néglige la convection naturelle). Selon ces hypothèses, la distribution de la température T dans le liquide et le solide est donnée par :

$$\rho_i (c_{p_i} + C_{pce}) \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (K_i^{th} \nabla T) = 0, (i = s, l) \quad (3.6)$$

Où ρ_i est la densité, c_{p_i} la capacité calorifique, K_i^{th} la conductivité thermique, T_f la température de fusion du silicium (Annexe C).

Aux limites du domaine, on impose $T(y_{max}, x) = T_c$ où T_c est la température dans la zone chaude du four avec $T_c = 1773 - 1,11 \cdot 10^{-3}t$ (t en s), et $T(y_{min}, x) = T_{fr}$ où T_{fr}

3. Approche de la modélisation de la microstructure des grains

est la température de la zone froide, qui est aussi représentée par un profil linéaire en fonction du temps : $T_{fr} = 1663 - 1,11e^{-3}t$ (avec t en s).

Afin d'étudier l'effet de la forme de l'interface solide-liquide, on suppose que le creuset est en graphite car la conductivité du graphite est supérieure à la conductivité de silicium ce qui conduit à une interface concave (vue depuis le liquide).

La résolution de l'équation 3.6 avec ces conditions permet de calculer le champ de température et par la suite de localiser l'interface solide-liquide. Pour cela nous avons choisi d'utiliser le logiciel Flux-Expert basé sur la méthode des éléments finis pour calculer l'évolution du champ de température dans le silicium et le creuset.

Dans le but de suivre l'interface solide-liquide qui constitue le support de la structure de grain au cours de la solidification, il est nécessaire de mailler finement le domaine pour prendre en compte la zone de changement de phase où il y a une forte discontinuité. Pour cela nous utilisons un maillage quadratique de 60060 éléments ce qui correspond à 555 éléments en hauteur et 110 éléments en largeur. Nous avons choisi $\varepsilon = T_l - T_s = 1\text{K}$ dans la zone de transition liquide/ solide, celle-ci contient 4 éléments.

La simulation démarre à $t = 0$ avec un état stationnaire défini par $T_{fr} = 1663^\circ\text{K}$ et $T_c = 1773^\circ\text{K}$ dans des conditions de température stables ce qui correspond à un état de fusion intermédiaire. Le pas de temps choisi est de 10s.

Pour calculer l'état stationnaire de démarrage nous avons procédé comme suit : La solution stable correspond à un état de fusion intermédiaire donné par la résolution de l'équation suivante :

$$\nabla \left(K_i^{th} \nabla T \right) = 0 \quad (3.7)$$

On utilise le résultat obtenu pour démarrer le calcul transitoire en faisant varier les conditions aux limites supérieure T_c et inférieure T_{fr} . L'état stationnaire correspond à bout 4 cm de solide restant.

Un résultat de calcul de champ de température est représenté sur la figure 3.2. Il donne l'évolution de la température à la fin de la solidification au bout 72000 s.

Les résultats des calculs du champ de température avec FluxExpert sont récupérés sous forme de cartes thermiques pour chaque pas de temps et sur tous les nœuds du maillage en éléments finis d'ordre deux, $T(N(x, y), t)$.

3.1.2. Localisation de l'interface solide-liquide

La localisation de l'interface solide liquide s'articule en deux étapes :

La première étape consiste en la localisation des isothermes de solidification issues du calcul en élément finis, et la deuxième étape consiste à corriger ces isothermes en s'appuyant sur l'équation de conservation de flux thermique au niveau de l'interface solide-liquide.

3.1.2.1. Algorithme de construction de l'interface solide-liquide

Dans le but de calculer la structure de grains, nous avons besoin de l'accessibilité du code source pour pouvoir développer nos algorithmes spécifiques à la croissance du silicium multicristallin. Nous avons opté pour le code MiM pour la suite des calculs.

Le code récupère, lors d'une première étape, l'ensemble des cartes thermiques calculées à chaque pas de temps et pour chaque nœud. A titre d'exemple 72 cartes thermiques

3.1. Modèle de transfert de chaleur dans le lingot au cours de la solidification

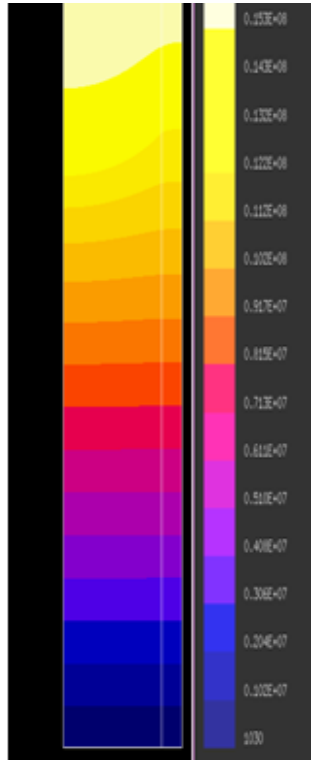


FIGURE 3.2.: Evolution du champ de température dans le lingot à $t = 72000s$

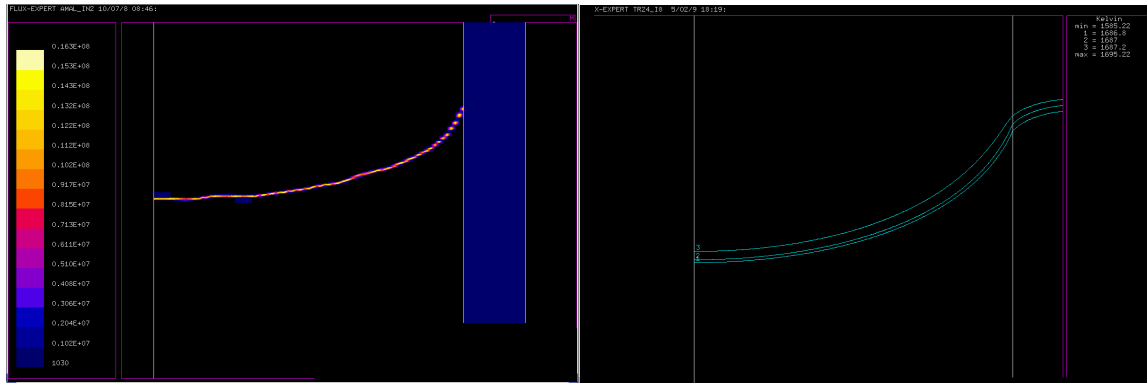


FIGURE 3.3.: a) Localisation de la zone de dégagement de la chaleur au cours de la solidification.
b) Localisation du front au cours de solidification dans la zone de transition solide-liquide, les trois courbes correspondent respectivement à $T_f - \frac{\varepsilon}{2}$, T_f , $T_f + \frac{\varepsilon}{2}$. ε est l'épaisseur de la zone de solidification.

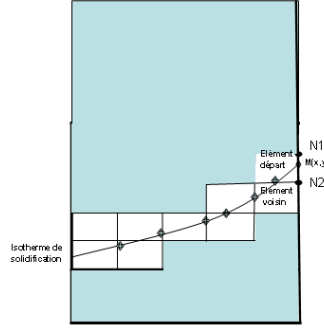


FIGURE 3.4.: Algorithme de reconstruction de l'isotherme de solidification

(température aux nœuds) séparées de 1000 secondes correspondent à une simulation de solidification de 20h.

Un algorithme de construction de l'interface solide-liquide a été développé, l'objectif étant de mémoriser l'histoire de la solidification par l'intermédiaire des isothermes de solidification au cours du temps.

Nous procédons de la manière suivante, à chaque instant t et sur chaque carte thermique nous localisons l'isotherme $T = T_f$:

- Nous parcourons les éléments du maillage en éléments finis en commençant par les éléments qui se situent sur l'axe et qui contiennent l'isotherme.
- Sur cet élément on repère le côté par lequel passe l'isotherme. La température de chaque nœud de cet élément est comparée à la température de fusion pour encadrer le point d'interface entre deux nœuds consécutifs sur un côté de l'élément.

On calcule les coordonnées du point de passage de l'isotherme sur ce côté puis on continue avec l'élément suivant (Figure 3.4).

Par interpolation d'ordre deux sur l'élément, nous déterminons le point $M(T_f, x, y, t)$ sur le côté de l'élément qui appartient à l'interface. On passe ensuite à l'élément voisin, jusqu'à atteindre la frontière du domaine. Seuls les éléments du lingot de silicium sont traités. A ce niveau, l'interface solide-liquide est obtenue sous forme d'un ensemble de points irréguliers.

3.1.2.2. Algorithme de correction de la position de l'interface solide-liquide

La discontinuité du flux thermique due à la génération de la chaleur par la solidification au niveau de l'interface solide-liquide est décrite par le bilan de flux thermique au niveau de l'interface. Elle est résolue par l'équation de bilan de flux :

$$\nu L = (K_l \nabla T_l - K_s \nabla T_s) \cdot n \quad (3.8)$$

Où ν est la vitesse d'interface, et n la normale à l'interface. A l'équilibre cette équation doit être vérifiée, ce qui permet de localiser l'interface solide-liquide.

Les interfaces obtenues à chaque pas de temps sont lissées par des courbes 'splines' cubiques puis discrétisées régulièrement (Figure 3.5). Chaque isotherme contient alors le même nombre de nœuds. Une construction de splines verticales peut-être effectuée en connectant les nœuds de chaque spline horizontale qui ont le même index. Cette organisation en splines verticales et horizontales sur maillage régulier permet de localiser

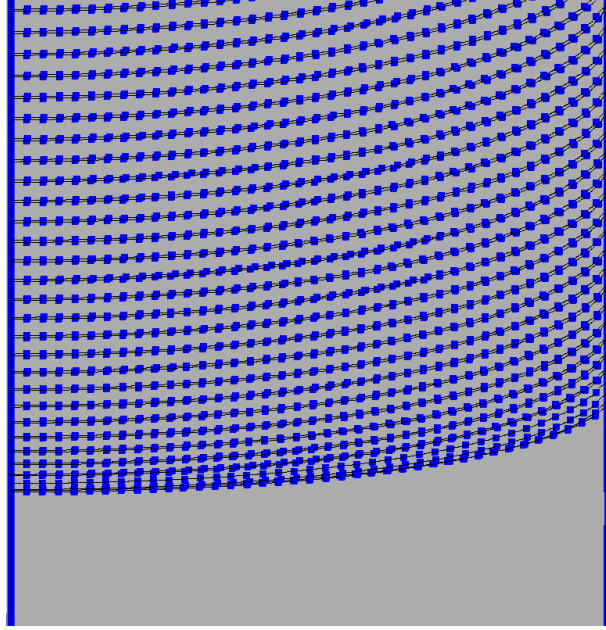


FIGURE 3.5.: Isotherme de solidification à chaque pas de temps et la discrétisation

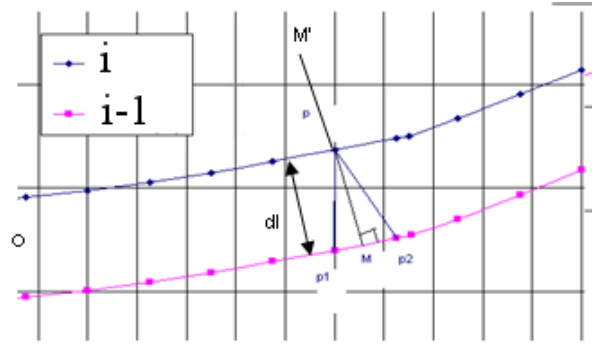


FIGURE 3.6.: Illustration de l'algorithme de correction de la position des interfaces

par interpolation d'ordre 2 des isothermes intermédiaires indépendamment du pas de temps choisi.

Pour corriger la position de l'interface, nous vérifions le bilan thermique au niveau du front sur chaque nœud de discrétisation. Pour cela nous procédons de la manière suivante (Figure 3.6) :

Connaissant la position de l'isotherme i à l'instant t , nous définissons un point $P(x, y)$ et nous déterminons le point $M(x, y)$ sur $i - 1$ tel que M soit la projection normale de P . Nous déterminons les coordonnées du point $M(x, y)$ et la température en ce point $T(M(x, y))$, puis nous calculons le point symétrique $M'(x, y)$ de M par rapport à P et sa température $T(M'(x, y))$. Nous calculons le gradient le gradient solide et le gradient liquide :

$$G_s = \frac{T_P - T_M}{dl}$$

$$G_l = \frac{T_{M'} - T_P}{dl}$$

Avec $dl = \|PM\| = \|PM'\|$, où dl est l'avancement d'un nœud de l'isotherme pendant le pas de temps dt .

3. Approche de la modélisation de la microstructure des grains

Nous vérifions le bilan thermique au niveau de l'interface à l'aide de l'équation :

$$\rho L \frac{dl_2}{dt} = K_l G_l - K_s G_s \quad (3.9)$$

Ceci nous permet de calculer le déplacement dl_2 de l'isotherme :

- la position du point P est corrigée tant que le bilan thermique n'est pas vérifié c'est à dire tant que $\frac{dl - dl_2}{dl} > \varepsilon$.
- Alors la position du point P corrigé sera donnée comme suit :

$$\begin{aligned} x_p &= x_p + (x_p - x_M) \frac{dl_2 - dl}{dl} \\ y_p &= y_p + (y_p - y_M) \frac{dl_2 - dl}{dl} \end{aligned}$$

Nous obtenons ainsi la position de l'isotherme corrigée et lissée telle que présentée sur la figure 3.5 après convergence de l'algorithme.

Sur chaque nœud de discrétisation de l'isotherme corrigée, nous calculons la vitesse de croissance ν_k , les gradients thermiques dans les zones solides et liquides G_s et G_l , l'angle d'inclinaison du front par rapport à l'horizontale θ_k ainsi que le vecteur normal n_k à l'isotherme.

Les résultats des calculs sont mémorisés dans une structure de données décrivant l'ensemble des isothermes de solidification au cours du temps. Cette structure est la base pour l'algorithme de la croissance cristalline dans le silicium.

3.2. Approche de la modélisation de la structure de grains au cours de la croissance – description générale

Pour le silicium multicristallin les mécanismes de croissance sont basés sur les phénomènes observés au voisinage de la ligne triple solide-solide-liquide. Une fois les conditions cristallographiques et énergétiques satisfaites la croissance du joint est initiée. Le sillon formé au niveau du joint peut adopter différentes structures : rugueuses, facettées ou mixtes. Pour chacun de ces cas le joint suit des lois spécifiques comme détaillé précédemment dans le chapitre 2.

Nous allons décrire un modèle bidimensionnel dans un premier temps, construit dans le but de simuler les mécanismes de la croissance dans le silicium, au voisinage de la ligne triple. Initialement, nous construisons un réseau de n germes basé sur l'isotherme initial où débutent les phénomènes à étudier. Cette isotherme correspond à l'état stationnaire avec 4 cm de silicium solide. Nous supposons que c'est sur cette isotherme que la germination a lieu.

Dans l'approximation cartésienne 2D, les grains germent dans le plan (Oxy) et seulement sur la première isotherme, la germination sur les parois latérales du creuset n'est pas considérée dans notre modèle actuel, dans la mesure où nous nous intéressons à l'évolution des grains initiaux.

Le silicium se solidifie dans un système cubique, chaque grain en 2D peut être simulé géométriquement par une structure carré limité par un plan $\{10\}$, et possédant une orientation cristallographique particulière.

Compte tenu de la symétrie de la structure carrée en 2D, seul l'intervalle $[-\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{4}]$ de l'angle θ a été pris en compte afin de donner les orientations cristallographiques $\langle 10 \rangle$ de chaque grain par rapport à un repère (Oxy) attaché au creuset (figure 3.1).

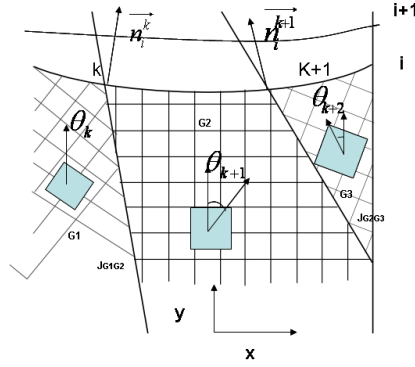


FIGURE 3.7.: Illustration de l'algorithme du modèle général, cas de trois grains

- La phase de germination consiste à distribuer des grains de manière équidistante sur l'isotherme de démarrage.
- On attribue à chaque grain une orientation θ aléatoire qui est l'orientation des directions de croissance [10] dans le plan (Oxy). Cette orientation nous permet de calculer l'orientation des 4 facettes $\{11\}$ qui limitent le grain.
- Étant donné que des grains disparaissent et apparaissent au cours de la croissance, on associe à chaque grain un paramètre d'état du grain : il est actif tant que le grain est en cours de croissance si non il devient passif.
- Pour chaque grain on crée un joint de grains qui est placé au point de germination pour plus de simplicité, et pour chaque joint de grains nous lui attribuons initialement un type de joint (facetté, rugueux, ou mixte). Le joint de grains est défini par les deux grains qui le forment. Son orientation φ_{JG} est calculée en fonction de son type selon les lois du chapitre 2.

Dans l'approche 2D, le joint de grains est assimilé à un segment. La structure de grain initiale est définie par l'ensemble des points de germination, les joints de grains, leurs types et leurs orientations et l'instant t d'apparition. C'est ainsi que nous décrivons le front de cristallisation initial comme l'ensemble des structures comprises entre deux isothermes consécutives.

L'étape de croissance des grains est modélisée par l'avancement des joints de grains entre deux isothermes déjà calculées par le modèle de solidification. Il s'agit de déterminer les différents phénomènes physiques qui peuvent apparaître dans un pas de temps dt et qui sont responsables de la modification de la structure au cours de la croissance. Les principaux mécanismes pris en compte sont la sélection des grains, le changement d'orientation du joint de grains et le phénomène de maclage.

L'algorithme de calcul événementiel développé traduit chaque phénomène par un événement numérique. La sélection de grains correspond à l'intersection de joint de grains. Le maclage se manifeste par la génération d'un grain maclé, d'un joint de grains et d'un changement d'orientation du joint de grains.

Par ailleurs, d'autres événements sont pris en compte comme l'intersection du joint de grains avec les bords du creuset.

A l'intérieur de chaque pas de temps dt et pour chaque joint de grains, un processus de calcul des événements est lancé. A chaque apparition d'un événement celui-ci est mémorisé dans une structure (Figure 3.7). Les événements sont traités dans l'ordre chronologique d'apparition et leur traitement génère à son tour d'autres événements numériques. Le processus se termine lorsque tous les événements d'un pas de temps sont traités. On obtient ainsi une structure finale pour un pas de temps.

3.3. Algorithme de croissance du silicium en 2D

3.3.1. Germination

Dans notre approche de modélisation nous avons considéré que la germination dans le silicium multicristallin est équivalente à la germination hétérogène dans les alliages métalliques et donc régie par les mêmes lois.

Par analogie au déroulement de la germination sur le font du creuset, on suppose que tous les points de l'isotherme initiale sont des sites de germination, si la surfusion est atteinte et que les germes apparaissent simultanément lors du refroidissement sur l'isotherme de démarrage pour donner naissance à des grains. On calcule pour chaque point de germination ses coordonnées, la normale à l'isotherme n_i^g , la vitesse de l'isotherme v_i^g , et l'orientation de l'isotherme à ce point qui correspond à l'angle entre l'axe (oy) et la normale à l'isotherme β_i .

Cette analogie est considérée car on ne peut modéliser la structure avant que l'état stationnaire ne soit établi. Vu que notre modèle ne fonctionne pas en couplage complet entre le calcul thermique et le calcul de la structure, c'est-à-dire que la localisation de l'interface modifie la structure mais pas le contraire.

Les points de germination sont distribués régulièrement d'une manière équidistante en fonction du nombre de germes imposé, le nombre de germes n est donné d'une manière arbitraire indépendamment du champ thermique et de la surface du creuset.

Le grain germé est donc défini par son état qui est supposé actif à l'étape de la germination, le point de germination k , son orientation θ_k à l'instant de naissance t et les familles des facettes $\{11\}$ qui peuvent exister sur les grains caractérisées par leurs normales n_{fj} .

De plus pour chaque grain, on calcule l'orientation des facettes par rapport à l'isotherme de la facette.

Tous ces paramètres sont enregistrés dans une structure "grain de silicium".

3.3.2. Croissance

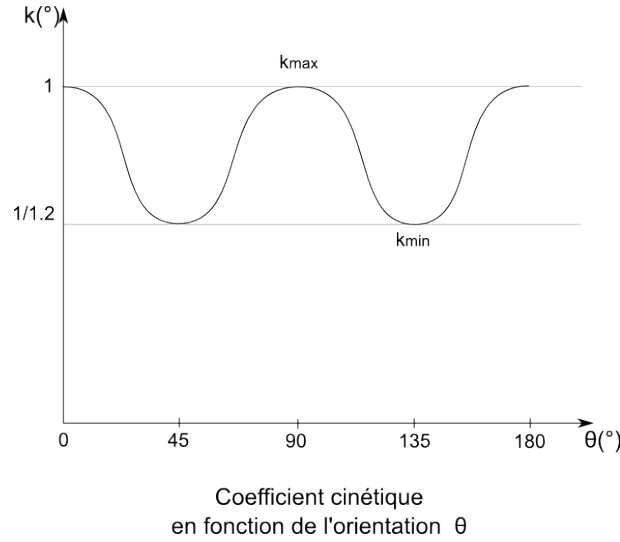
Les algorithmes développés pour modéliser la croissance facettée dans le silicium en 2D se basent sur les théories développées dans le chapitre 2. Il s'agit de décrire le développement de la microstructure des joints de grains et de la morphologie d'interface au voisinage de la ligne triple LT-SSL dans un champ thermique donné. Les grains croissent avec une orientation cristallographique θ définie dans le repère (Oxy) et dans la direction de croissance préférentielle $\langle 11 \rangle$.

La première étape de la croissance consiste à décrire la structure de joints de grains et la forme du sillon formé à ce niveau qui commence à se développer à partir de l'isotherme initiale. Cette étape est appelée "création du front de cristallisation".

La technique de modélisation utilisée consiste à calculer l'évolution du joint de grains limitant deux grains voisins G_k et G_{k+1} en fonction du temps et du champ thermique local. On impose des règles de croissance basées sur la cinétique des grains limitant le joint et sur leur désorientation cristallographique.

3.3.2.1. Création du front de cristallisation

En chaque point de germination k on crée un joint de grains, défini comme étant un plan qui sépare deux grains voisins k et $k+1$ et qui a comme origine le point de germination. On attribue aléatoirement à chaque joint un type de joint : rugueux ou facetté.


 FIGURE 3.8.: Coefficient cinétique k_c en fonction de l'orientation θ

Joint rugueux Si le joint k est de type rugueux on calcule les coefficients cinétiques des deux grains voisins k et $k+1$ formant le joint.

Le coefficient cinétique peut être considéré comme une fonction sinusoïdale de θ où θ est l'orientation cristallographique (Figure 3.8). Le coefficient est maximal pour une valeur de θ de 0° , donc $k_{max} = 1$, et il est minimal pour $\theta = 45^\circ$.

Le coefficient $k_c(\theta)$ est maximal pour une valeur de θ de 0° , donc $k_{max} = 1$, et il est minimal pour $\theta = 45^\circ$.

Le coefficient cinétique des grains rugueux est une fonction de l'orientation cristallographique des grains θ . Il est donné par la relation suivante :

$$k_c(\theta) = \frac{k_{max} + k_{min}}{2} + \frac{k_{max} - k_{min}}{2} \cos(4\theta) \quad (3.10)$$

Avec

$$\frac{k_{max}}{k_{min}} = 1, 2 \quad (3.11)$$

On calcule alors l'orientation du joint de grain φ_{JG} qui est une fonction de θ_k, θ_{k+1} : les 2 orientations des 2 grains voisins au joint.

φ_{JG} est déterminée par l'équation suivante :

$$\varphi_{JG}(k, k+1) = \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{k_c(\theta_k)}{k_c(\theta_{k+1})} \quad (3.12)$$

Avec $k(\theta_k) < k(\theta_{k+1})$.

Cela permet de déterminer le vecteur directeur du joint $\nu_d^{JG}(k, k+1)$.

L'intersection du joint de grain rugueux avec l'isotherme à $t+dt$ donne le nouveau point triple défini par grain k / grain $k+1$ / liquide.

Le point d'intersection avec l'isotherme $i+1$ sera le point de départ pour le prochain pas de temps $t+dt$. Il ne présente pas de surfusion car elle est négligeable dans le cas d'une croissance rugueuse. On suppose que la direction du joint de grains et l'orientation des grains sont constantes dans un pas de temps dt entre deux isothermes tant qu'aucun des événements cités précédemment ne vient interrompre la croissance et modifier la structure (Figure 3.9).

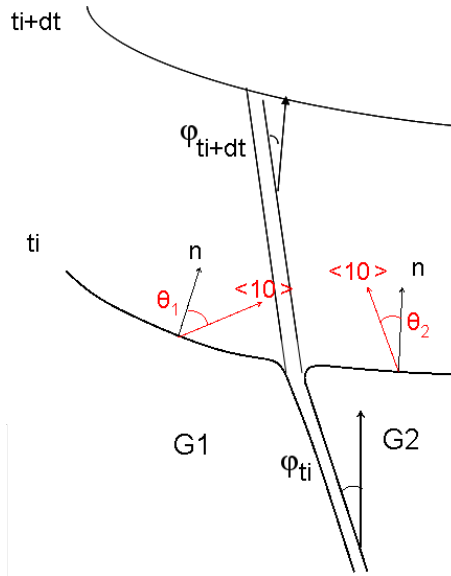


FIGURE 3.9.: Schéma de l'algorithme de calcul de l'évolution du joint rugueux

Joint facetté Si le joint de grains est facetté, il faut sélectionner les deux facettes actives f_k et f_{k+1} sur les deux grains k et $k+1$ selon le critère de sélection des facettes sur chaque grain parmi les quatre facettes possibles. La facette la plus favorable à la croissance et la mieux orientée par rapport à l'isotherme sera sélectionnée en fonction de son orientation θ_f et de sa surfusion ΔT . Le joint de grain suivra la bissectrice des deux facettes.

Ensuite, le calcul local des vitesses de croissance v_{f_k} et $v_{f_{k+1}}$ des facettes sélectionnées et de leurs surfusions est réalisé pour déterminer localement leurs positions par rapport à l'isotherme.

- Sélection des facettes : elle se fait en fonction de l'orientation de la facette de manière à choisir celle qui est la mieux orientée par rapport à l'isotherme et qui est la facette la plus favorable à la croissance. La méthode proposée est de calculer pour le grain k et le grain $k+1$, limitant le joint de grains k , l'orientation θ_f des 4 facettes possibles pour chacun des grains k et $k+1$. θ_f est défini comme étant l'angle entre la normale à chaque facette $\{11\}$ (4 facettes pour le grain k et 4 pour le grain $k+1$) et la normale à l'isotherme ni au point d'intersection du joint de grain et de l'isotherme. La facette j d'orientation $\theta_{f_j}^k$ sera sélectionnée si :
 - le grain est à gauche du joint de grain et $0 < \theta_{f_j}^k, \{j = 1..4\} < \frac{\pi}{2}$
 - le grain est à droite du joint de grain et $-\frac{\pi}{2} < \theta_{f_j}^k, \{j = 1..4\} < 0$
- Calcul de la vitesse des facettes : la vitesse des facettes f_k et f_{k+1} sélectionnées est calculée en fonction de la vitesse v_i^k de l'isotherme au point d'intersection k du joint de grains avec l'isotherme $i+1$ calculée par interpolation, et en fonction de l'orientation des facettes $\{11\}$. Elle est donnée par l'angle entre les facettes et l'angle l'orientation du joint de grains par rapport à l'isotherme :

$$v_{f_k} = v_{f_{k+1}} = v_i^k \frac{\sin\left(\frac{n_f^{k+1} \cdot n_f^k}{2}\right)}{\cos(\varphi^k)} \quad (3.13)$$

- Calcul de la surfusion : déterminer la surfusion des deux facettes sélectionnées en fonction de leurs vitesses à chaque pas de temps permet de localiser les facettes par rapport à l'isotherme et donc donner la morphologie de l'interface solide-liquide au voisinage du joint de grains.

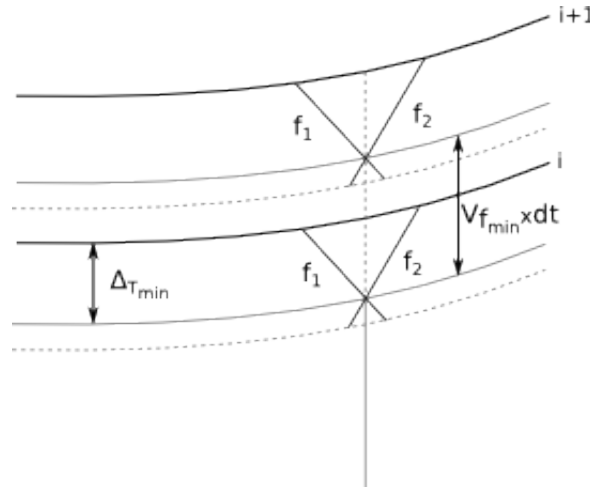


Figure 3.10.: Illustration de l'algorithme de la création d'un joint facetté

Théoriquement, on suppose que les deux facettes $\{11\}$ sélectionnées sont indépendantes. On calcule leur surfusion comme suit :

$$\Delta T_{f_j}^k = \sqrt{\frac{A}{v_f^k(\theta_{f_j})}}$$

$$\Delta T_{f_j}^{k+1} = \sqrt{\frac{A}{v_f^{k+1}(\theta_{f_j})}}$$

Où A est un paramètre cinétique donné pour les facettes $\{11\}$ par la loi d'Obretenov comme détaillé au chapitre 2.

Or l'ensemble des deux facettes avance avec une même vitesse, donc la surfusion sera identique pour les deux facettes k et $k+1$.

L'orientation du joint facetté est donc définie par rapport à l'orientation des facettes qui le forment comme étant la bissectrice (figure III-10). C'est ainsi qu'on définit une structure de données « joint de grains » qui contient différents paramètres du joint : point de germination, orientation du joint, les deux grains k et $k+1$ qui le forment, les facettes $\{11\}$ actives f_k et f_{k+1} sur ces grains ainsi que leurs vitesses respectives v_{f_k} et $v_{f_{k+1}}$.

3.3.2.2. Evolution du front de cristallisation en 2D

A ce stade nous avons construit le front de cristallisation initial, il contient l'ensemble des informations sur l'état initial de la structure des grains. Il est défini par l'isotherme initiale, les grains, les joints de grains et leurs orientations. Nous allons maintenant suivre son évolution au cours de la solidification en fonction du temps et du champ thermique local.

Au cours de la croissance, des grains vont disparaître et d'autres vont naître en fonction des mécanismes physiques rencontrés. Cela se traduit par la modification de la microstructure des joints de grains en fonction des événements suivants :

- Disparition d'un grain - intersection des joints de grains,
- Germination par maclage - ramification des joints,
- Changements d'orientation du joint.

3. Approche de la modélisation de la microstructure des grains

L'algorithme proposé consiste à détecter les événements qui apparaissent dans chaque pas de temps entre deux isothermes consécutives et à les traiter dans l'ordre chronologique de leur apparition. Chaque événement est déterminé par une structure de données qui contient toutes les informations concernant l'événement (temps d'apparition, coordonnées, numéro du joint, son type, son état). Entre deux pas de temps successifs, tous les événements sont traités, puis une mise à jour est effectuée sur la structure des joints de grains à $t+dt$. C'est ce qui donne le nouveau front de cristallisation à $t+dt$.

Sélection des grains -intersection des joints de grains On calcule la liste des intersections de joints initiaux qui se situent entre 2 isothermes à partir des segments de joints démarrant sur l'isotherme précédente. On distingue deux types d'intersections : l'intersection entre les joints de grains et le bord du creuset, l'intersection entre deux joints de grains. Chaque intersection est un événement défini par une structure de données spécifique.

On parcourt la liste des joints de grains actifs sur l'isotherme précédente, et on cherche les intersections de chaque joint avec celui qui est à sa droite (joint suivant) en état actif ou son intersection avec les bords du creuset à droite ou à gauche. Si aucune intersection n'a eu lieu sur ce joint (joint courant) alors on passe au joint suivant et on procède de la même manière pour détecter à nouveau les intersections sur ce dernier qui devient le joint courant.

Sinon si l'intersection est détectée entre deux joints consécutifs alors l'événement est mémorisé dans la structure "intersection joint". On localise l'intersection (à l'intérieur ou à l'extérieur du domaine d'étude), les numéros des joints intersectés, les coordonnées du point d'intersection, le temps d'intersection, l'angle d'orientation du joint, la vitesse en ce point calculée par interpolation par rapport à l'isotherme, et son état actif ou inhibé.

De même si l'intersection détectée a eu lieu entre le joint de grains et le bord alors l'événement est enregistré dans la structure "intersection bord". On calcule alors par interpolation entre les isothermes i et $i+1$, le numéro du joint, le coté intersecté (droit ou gauche), le temps d'intersection, l'état du joint et les coordonnées d'intersection.

Ensuite, ces données sont enregistrées dans la structure « intersection bord ». A ce stade toutes les intersections possibles au démarrage du front ont été localisées. On connaît aussi l'instant de chaque intersection. Les intersections sont traitées par ordre chronologique. Durant leur traitement d'autres intersections peuvent apparaître. On arrête quand toutes les intersections ont été traitées.

Germination interne par maclage – ramification des joints Le deuxième événement à prendre en compte au cours de la croissance est la génération d'une macule et cela suivant les règles que nous avons définies auparavant (Chapitre 2). Le joint de grains se ramifie en 2 joints : un joint maclé et un joint principal.

Pour traiter cet événement, on procède de la manière suivante :

Entre deux isothermes i et $i+1$, on parcourt la liste des joints de grains en état actif qui démarrent sur l'isotherme i , si le joint de grains n'est pas facetté ou déjà maclé, le maclage ne peut avoir lieu.

Dans le cas où le maclage est possible sur un joint, on définit une probabilité de maclage avec une fonction gaussienne. Elle est donnée comme étant la distance d'apparition de la macule sur le joint courant.

On calcule les coordonnées $P_{macule}(x_{macule}, y_m)$ et le temps t_{macule} de l'apparition de la macule, trois cas sont possibles :

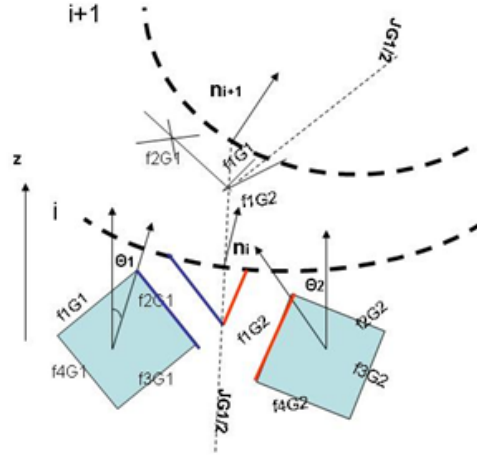


Figure 3.11.: Schéma de sélection des facettes et changement d'orientation du joint de grains dans le cas de la croissance de deux grains avec des orientations données.

- Le point de ramification se retrouve en dehors du domaine d'étude.

$$x_{macle} < x_{min} \text{ et } x_{macle} > x_{max}$$

$$y_{macle} < y_{min} \text{ et } y_{macle} > y_{max}$$

- La macle est apparue avant l'isotherme i ou après l'isotherme i+1.

$$t_{macle} < t_i \text{ et } t_{macle} > t_{i+1}$$

Dans ces deux cas la macle ne peut pas apparaître sur ce joint dans cet intervalle $[t_i, t_{i+1}]$.

- Dans le cas où le maclage est possible, on calcule par interpolation la vitesse, l'orientation et la normale à l'isotherme au point de maclage pour ce joint. Ces données sont enregistrées dans la structure "macle joint", qui contient le temps de départ de la macle t_{macle} , le numéro du joint maclé, son état (actif, inhibé), l'orientation au point de maclage par rapport à l'isotherme, les coordonnées du point de maclage P_{macle} .
- La liste des évènements de type macle est mise à jour.

Changement d'orientation du joint Le joint de grains change d'orientation si la facette $\{11\}$ sélectionnée initialement sur un des grains sur le joint ne croît plus suivant la direction préférentielle par rapport à la direction de la croissance.

En effet, la facette continue à exister tant que la désorientation par rapport à l'isotherme ne dépasse pas une valeur limite. Cela veut dire que, si $(n_f, n_i) \geq \frac{\pi}{2}$ la facette sélectionnée est caractérisé localement par une mauvaise orientation par rapport à l'isotherme. Cette facette va disparaître et une autre facette de la famille $\{11\}$ sur le même grain est sélectionnée.

Par conséquent, à partir du moment où la facette sélectionnée sur le joint change, l'orientation du joint de grain change et est calculée en fonction de l'orientation de la nouvelle facette.

La figure 3.11 illustre le cas de deux grains qui croissent avec un changement de facettes sur le joint.

Analyse et traitement des événements

Détection des événements et leur classement dans le temps Après avoir mis à jour les listes des événements à traiter : (la liste des intersections des joints, des intersections avec le bord, des macles), et avant de procéder au traitement des événements, on détermine parmi les trois types d'événements celui qui apparaît en premier. Les événements sont traités par ordre croissant dans le temps. Durant leur traitement d'autres événements peuvent apparaître. On arrête quand tous les événements ont été traités.

Pour déterminer l'événement apparu en premier au temps t_{min} , on procède de la manière suivante :

On analyse les listes d'événements un à un :

- La liste des intersections de joints : on parcourt la liste des intersections de joints obtenues entre t_i et $t_i + dt$. Si la première intersection s'est produite à t_1 , on vérifie que cette intersection n'a pas été traitée auparavant, que les deux joints qui se coupent sont actifs et que $t_1 > t_i$. Dans ce cas le premier événement est une intersection et $t_{min} = t_1$.
- La liste des macles : Si le premier macle est apparu à t_2 avec $t_2 > t_i$, alors on vérifie si le maclage est possible. Pour cela, il faut que la macle soit générée dans le domaine d'étude et que le joint maclé soit un joint actif.
- La liste des intersections avec le bord: On détermine la première intersection avec le bord dans la liste, soit t_3 l'instant de l'intersection. Si il n'y a pas eu d'autres intersections sur ce joint avant l'instant t_3 , alors cette intersection est possible.

Une fois toutes les listes analysées, on compare les temps des premiers événements de chaque liste $\{t_1, t_2, t_3\}$.

Soit $t_{min} = \min \{t_1, t_2, t_3\}$ alors l'événement qui sera traité en premier est l'événement correspondant à l'instant t_{min} . L'événement de changement d'orientation de joint, n'est pas capturé pendant cette analyse car il ne nécessite pas un traitement numérique particulier, seulement une mise à jour des données concernant le changement de facette est effectuée au niveau du joint qui a changé d'orientation.

Traitement de l'intersection des joints A l'issue de l'étape d'analyse des mécanismes produits dans un pas de temps entre t_i et $t_i + dt$, nous avons classé les événements par ordre croissant dans le temps ce qui nous a permis de déterminer l'événement à traiter en premier, et qui est susceptible de modifier la microstructure des joints.

L'intersection des deux joints $j_{G_1G_2}$ qui limite les deux grains G_1 et G_2 et le joint $j_{G_2G_3}$ qui limite les grains G_2 et G_3 fait disparaître un grain G_2 , et donne naissance à un nouveau joint $j_{G_1G_3}$. Ce joint sera défini par les deux grains G_1 et G_3 (Figure 3.12).

Les joints ayant donné naissance à cette intersection sont inhibés. Au point d'intersection, on définit le nouveau joint avec les deux grains qui le limitent et on lui attribue un type (facetté, rugueux) en fonction de la proportion initiale des joints facettés.

On sélectionne sur chacun des grains la facette la mieux orientée par rapport à l'isotherme en ce point et on calcule les vitesses des deux facettes sélectionnées sur ce joint. Le nouveau joint est créé à partir du point d'intersection. Son orientation et sa cinétique sont calculées en fonction de son type.

La création d'un nouveau joint peut engendrer d'autres intersections avec les joints voisins d'où la recherche des intersections produites. Si des intersections entre le nouveau joint et les joints voisins apparaissent, la liste des événements est mise à jour. Le nouveau joint est enregistré dans la structure "front cristal".

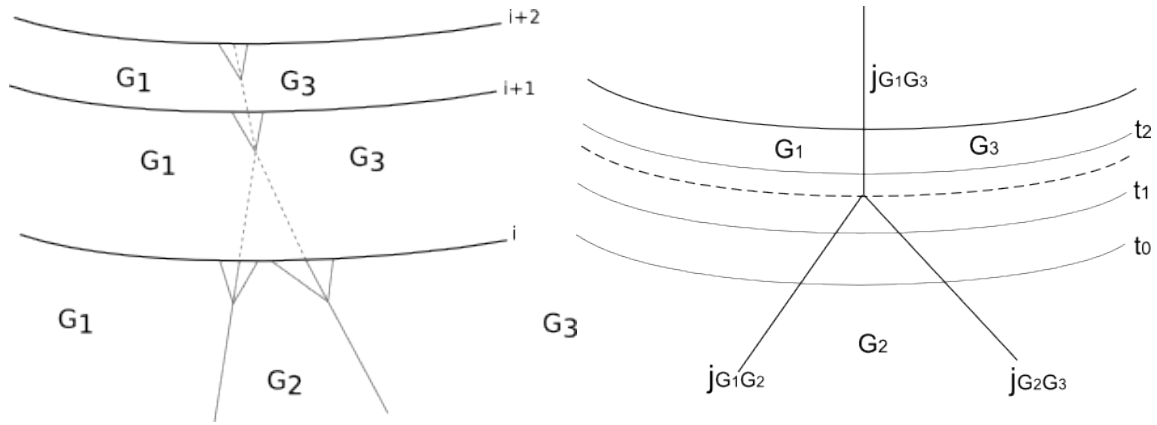


Figure 3.12.: Illustration de l'algorithme de sélection des grains

Gauche : dans le cas d'un joint facetté

Droite : dans le cas d'un joint rugueux

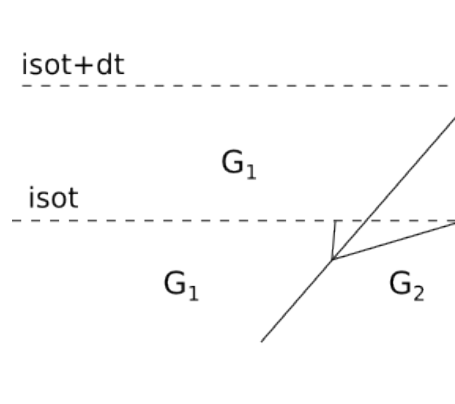


Figure 3.13.: Illustration de l'intersection d'un joint de grain avec le creuset

Traitement de l'intersection avec le bord du creuset Pour l'intersection avec le bord, quand le joint de grains rejoint le bord du creuset, un grain va s'arrêter de croître et le joint de grains s'arrête sur le creuset.

Dans ce cas le joint source est inhibé et il s'arrête sur le point d'intersection avec le bord (Figure 3.13).

La liste des événements "intersection bord" est mise à jour.

Traitements de l'événement de maclage Une macle produite au cours de la croissance implique la ramification d'un joint de grains en deux joints de grains, un joint de macle et un joint principal et la création d'un germe maculé.

Le joint principal est créé à partir du point de ramification qui est considéré comme étant un point de germination, il a la même orientation que le joint source et il est défini par deux grains : à droite le même grain que celui du joint source et à gauche le grain maculé.

Le joint de macle est défini par un plan parallèle à la facette $\{11\}$ du joint source.

Comme vu au chapitre 1 [Drosd 1982] a montré que les marches ne se propagent pas à la même vitesse sur un plan $\{111\}$ maculé. Il est donc possible que la facette soit orientée dans une direction favorable à la croissance de plan de macle. Pour simplifier le problème nous considérons dans notre algorithme que seule la facette dont l'angle d'inclinaison avec

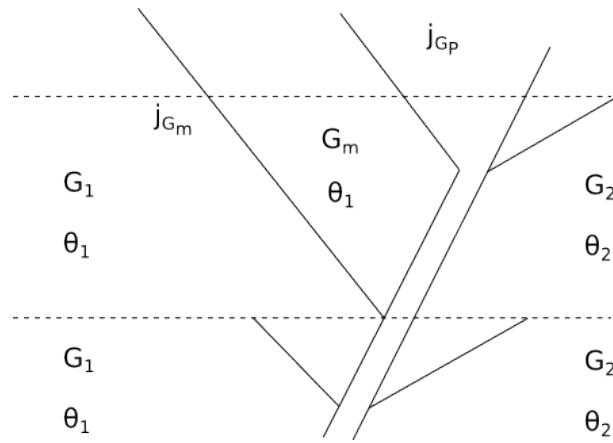


Figure 3.14.: Schématisation de l'algorithme de la création d'un joint de macle

la tangente à l'isotherme est le plus faible va émettre une macle. En 2D elle est limitée à droite par le grain maclé et à gauche par le même grain que le joint source. Le grain germé par maclage à la même orientation que le grain initial dans l'approche 2D (figure 3.14).

Une fois déterminée l'orientation des grains et des joints, on calcule les facettes qui croissent préférentiellement et peuvent se développer localement pour les deux joints, joint de macle et joint principal. La macle est traitée et la liste des macles est mise à jour "macle - 1". Le joint source est inhibé, et les joints créés sont ainsi actifs et sont enregistrés sur le front de cristallisation. Ces deux nouveaux joints créés viennent modifier la structure et participent à la génération d'autres événements locaux. Le joint de macle ne peut pas 'remâcler' d'après les règles de croissance. On étudie donc la possibilité de générer des intersections avec les joints voisins et avec les limites du domaine. Par ailleurs, sur le joint principal, tous les événements peuvent être générés : le maclage, les intersections avec les joints voisins ou avec les limites du domaine, le changement d'orientation.

Si un des événements est détecté sur les joints créés, alors ils sont traités à leur tour et enregistrés dans les listes de l'événement approprié. Une fois tous les événements traités, les joints de grains sont prolongés jusqu'à l'isotherme suivant $i+1$.

3.3.2.3. Temps de calcul

Pour évaluer le modèle mis en place et l'efficacité des algorithmes implémentés il faut déterminer les trois paramètres suivant :

- Temps de calcul ou complexité de l' algorithme (temps nécessaire à son exécution). exprimé en secondes, dépend de la machine utilisée (vitesse du processeur, temps d'accès à la mémoire, etc.).
- Taille des données : correspond à l'espace de mémoire vive occupée par les données calculés.
- CPU : l'utilisation d'un processeur pour un ensemble d'instruction.

On définit un cas de calcul avec 112 germes, 50% de joints facettés et 50% de joints rugueux, un pas de temps de 1000s et une durée de simulation de 70000s. On utilise une machine avec les caractéristiques suivantes : (CPU : Intel core i5 460M, 2,56 GHz, 4 cores, 4Go de RAM).

On obtient un temps de calcul de 1,12min, une utilisation CPU qui varie entre 60% et 70%, et un espace mémoire qui augmente en fonction du temps pour atteindre 15% en

fin d'exécution.

On constate dans ce cas que le CPU utilisé par les algorithmes est important à cause des calculs liés à la complexité du problème. Cependant la simulation peut s'effectuer sans problème sur un PC. On pourrait réduire le temps de calcul en optimisant les algorithmes (parallélisation du calcul d'un pas de temps).

Il faudrait évaluer les performances pour des cas plus complexes (nombre de germes plus important) se rapprochant plus de la réalité.

Conclusion

Nous avons construit un modèle 2D de simulation de la croissance des grains dans le silicium multicristallin 2D-MiMSiS. Cet outil numérique est basé sur le calcul événementiel et l'algorithmique géométrique. Cette approche de calcul est innovante dans l'application à la croissance cristalline. Ceci nous a permis d'introduire différents mécanismes physico-chimiques pouvant intervenir dans l'évolution de la microstructure de grain à différents stades de la croissance.

En effet, l'analyse événementielle de la croissance a simplifié ce problème. Elle nous permet d'étudier l'effet de chaque mécanisme séparément ou bien l'effet de l'ensemble des mécanismes sur la microstructure de grains finale. Cette méthode est intéressante car elle offre la possibilité d'implémenter d'autres mécanismes dans le futur sans modifier le modèle.

L'algorithmique géométrique nous a donné la possibilité de mieux suivre l'évolution de la géométrie de la structure, en construisant un outil de maillage adapté à notre problème.

Le modèle développé ici est avant tout une méthodologie qui consiste à aborder le problème de la structure dans un système facetté comme celui du silicium. Il nous permettra d'étudier l'influence des différents phénomènes et paramètres physiques sur la structure au cours de la solidification.

Des améliorations à apporter au modèle sont nécessaires en vue de simuler des cas réels et de les confronter avec l'expérience.

L'étape de germination dépend du champ thermique, donc du modèle de distribution initiale des germes sur l'interface du creuset. L'algorithme doit donc prendre en compte le champ thermique local.

Il faut aussi prévoir un couplage complet entre le champ thermique et la microstructure de grain, ce qui veut dire calculer en temps réel la structure en fonction du temps au cours de la solidification et en fonction du champ thermique et inversement prendre en compte la dépendance du champ thermique et la microstructure.

4. Résultats de simulation et discussion

Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude numérique de la structure de grains dans le silicium photovoltaïque a été abordée avec différentes méthodes : champ de phase [Steinbach 1995], CAFE, élément finis [Weinstein 2005]. Toutefois, ces méthodes semblent peu évolutives du fait qu'elles ne prennent pas en compte tous les phénomènes physico-chimique (maclage, germination). Ces phénomènes sont nécessaires pour alimenter un modèle physico-chimique capable de simuler la microstructure de grains. Au chapitre 2, nous avons développé un modèle de la croissance des grains dans le silicium. Une difficulté réside dans le fait qu'il existe très peu de résultats expérimentaux permettant de valider ce modèle. D'autre part il était difficile d'imaginer des expériences ciblées sans avoir un modèle sous jacent.

Dans ce chapitre nous allons présenter des résultats de simulations numériques basées sur le modèle théorique que nous avons établi et détaillé dans le chapitre II et obtenues à l'aide de l'outil développé dans le chapitre 3 :2D-MiMSiS. Nous allons étudier l'influence des paramètres importants du procédé (forme de l'interface solide-liquide, germination, coefficients cinétiques, ..) sur l'évolution de la structure. Ces résultats nous permettront de discuter les quelques résultats expérimentaux disponibles.

Il s'agit d'une simulation 2D qui ne prétend pas être représentative de la réalité 3D puisqu'elle ne prend pas en compte la cristallographie du silicium ni la taille réelle des facettes. Le chapitre a pour but de tester le modèle numérique, de vérifier la cohérence de notre approche théorique et de donner une tendance globale de l'évolution du procédé sous l'influence de certains paramètres. Il s'agit aussi d'une première étape en vue d'un modèle 3D.

4.1. Résultats du calcul thermique

Après avoir simulé la position de l'interface au cours de la solidification du silicium pendant 70 000s et récupéré le champ thermique dans tout le creuset, nous avons localisé et déterminé les isothermes d'interface solide-liquide. Les isothermes sont splinés et discrétisés comme porté sur la figure 4.1.

La température calculée en chaque point de discrétisation est enregistrée dans une base de données et cela pour chaque pas de temps.

A partir de ces données nous calculons l'évolution des différents paramètres du procédé en fonction du temps dans tout le lingot : la vitesse de croissance (Figure 4.2), le gradient liquide (Figure 4.2) et l'orientation de l'isotherme (Figure 4.3) en chaque point du creuset. Ces paramètres vont permettre de calculer la surfusion par rapport à l'isotherme, l'orientation des facettes, l'orientation des joints de grains, ce qui permettra de simuler la microstructure des grains.

On constate que le profil de la vitesse d'interface est identique dans tous les points du domaine sauf au centre du lingot.

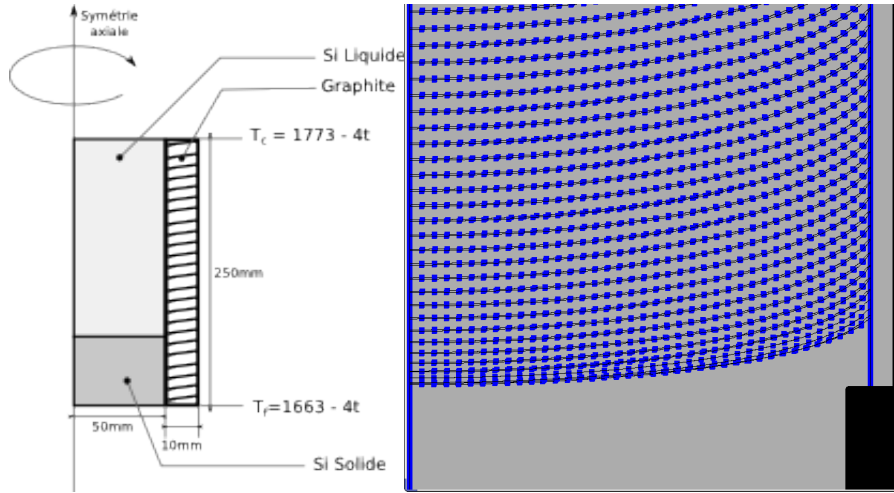


FIGURE 4.1.: Représentation du système modélisé et résultats de simulation des isothermes avant et après correction dans un creuset en graphite de 10 cm de diamètre et 25 cm de hauteur. La vitesse de refroidissement est de 4 K.h^{-1} , le gradient de température moyen est de $G = 4\text{ K.cm}^{-1}$.

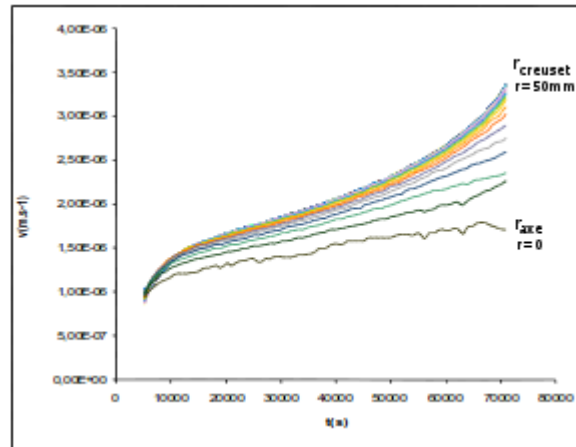


FIGURE 4.2.: Vitesse de l'interface solide-liquide en fonction du temps $dt=1000\text{s}$ pour des valeurs croissantes du rayon.

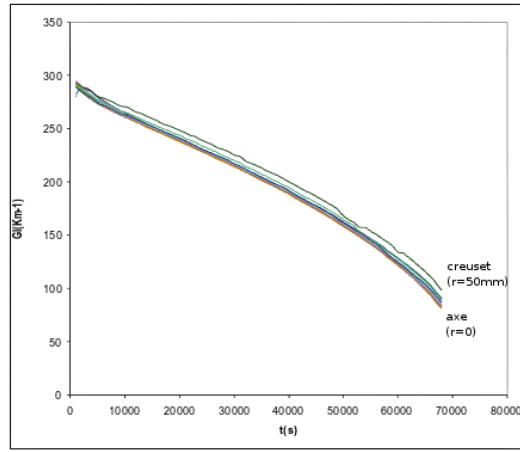


FIGURE 4.3.: Evolution du gradient de température dans le liquide en fonction du temps, $dt=1000s$ pour des valeurs croissantes du rayon.

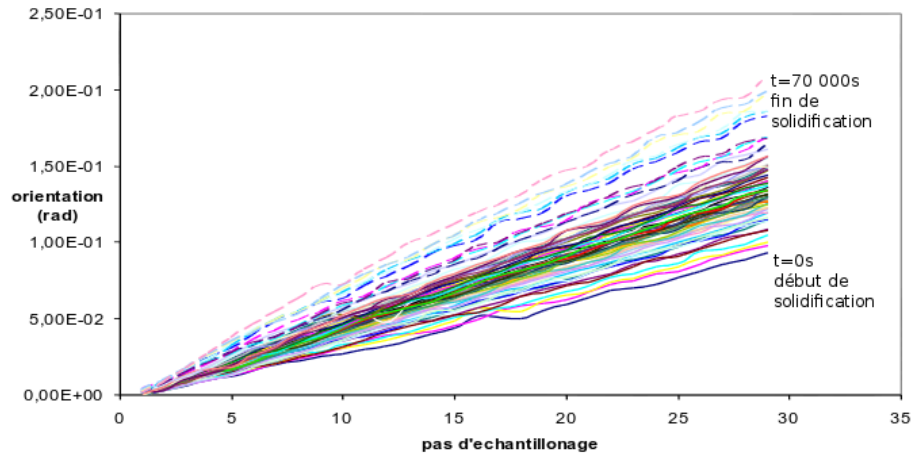


FIGURE 4.4.: Evolution de l'orientation de l'isotherme en fonction de l'abscisse curviligne (29 points de discrétisation) et pour chaque pas de temps $dt=1000s$ durant la solidification.

Il se compose de deux parties, la première où la vitesse augmente en fonction du temps et la deuxième plus lente (faible pente de la courbe).

Au centre du lingot la vitesse montre un pic au début de la croissance, cela s'explique par le refroidissement rapide de la charge.

En effet, au début de la solidification et à cause de l'inertie, un régime transitoire s'établit pour passer d'une vitesse faible à la vitesse de la solidification ce qui explique le comportement de la vitesse pendant la première étape.

Pendant la deuxième étape, la diminution de la vitesse est liée à une diminution globale du gradient de température dans le liquide, car on remplace du liquide, bon conducteur de la chaleur, par du solide qui'il est moins. Cet effet est plus marqué à proximité du creuset où la courbure de l'interface est plus importante.

L'évolution du gradient de température accompagne l'évolution de la température. En effet on observe une diminution globale du gradient car au fur et à mesure que la solidification s'opère, la quantité de liquide, qui est un bon conducteur, diminue et est remplacé par le solide qui est moins conducteur.

La courbure de l'interface augmente durant la croissance et plus fortement à proximité du creuset, ce qui donne une forme courbée concave de l'interface de solidification. Cette forme présente le profil d'extraction de la chaleur au cours de la croissance.

4.2. Comparaison de l'évolution des joints de grains facettés et rugueux

Le premier test que nous avons réalisé avec le modèle 2D-MiMSiS, est l'étude de la croissance de deux grains avec des orientations cristallographiques données.

L'objectif est de suivre le comportement d'un joint de grains dans le cas d'une croissance rugueuse ou facettée et en fonction de la désorientation entre les deux grains limitant le joint. On considère que deux germes apparus à l'instant t sont distribués par rapport à l'isotherme de démarrage dans des positions données. θ_1 et θ_2 sont leur orientation respectives, ils appartiennent à l'intervalle $[-\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{4}]$.

Les résultats de simulation obtenus par notre modèle 2D-MiMSiS sont portés dans le tableau suivant. Ils montrent le développement de la structure de grains obtenu par notre modèle dans un lingot de 10 cm de diamètre et 25 cm de hauteur, le coefficient cinétique dans le cas rugueux correspond à $k_{max}/k_{min} = 1.2$, le pas de temps est de 1000 s, la durée de simulation est de 40000 s.

La coloration des grains a pour objectif de distinguer les différentes orientations cristallographiques. Les différents niveaux de couleur verts ou rouges sont assimilables à la désorientation cristallographique du grain par rapport à la direction verticale : plus la teinte du grain est foncée plus son orientation se rapproche des orientations de la normale. Si la couleur est verte le grain est désorienté positivement par rapport à la verticale et il prend des valeurs dans l'intervalle $[0, \frac{\pi}{4}]$, sinon il est rouge et donc il a une orientation négative et il varie dans l'intervalle $[-\frac{\pi}{4}, 0[$.

Les orientations θ_1 et θ_2 sont présentées par des flèches dans le cas rugueux. Dans les cas facettés la configuration des grains et l'exposition des facettes [11] sont données par des carrés.

4.2.1. Effet de l'orientation

Dans le cas d'une croissance rugueuse où les deux grains délimitant le joint possèdent des orientations convergentes ou divergentes, soit positives ou négatives, le joint de grain sera orienté dans le sens du grain dont la direction [01] est la moins désorientée par rapport à la direction de la croissance comme le montre les cas étudiés ci-dessous (1-a à 4-a).

Cette orientation résulte de la cinétique des deux grains qui est plus élevée pour le grain le moins désorienté.

En effet le grain le moins désorienté croît plus rapidement et s'étend au détriment de son voisin plus désorienté.

Dans le cas de la croissance facettée, le joint de grains suit la bissectrice des deux facettes sélectionnées sur les deux grains qui sont favorables à la croissance. Ces facettes sont sélectionnées en fonction de l'orientation des grains auxquels elles appartiennent et leur orientation locale par rapport l'isotherme. Une très faible modification de la désorientation peut entraîner une variation brutale dans l'orientation du joint.

Si on essaye de comparer l'évolution du joint de grains pour les deux types de croissance, on s'aperçoit que la comparaison est difficile car les phénomènes conduisant à l'orientation

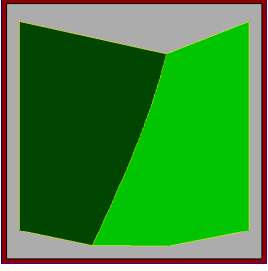
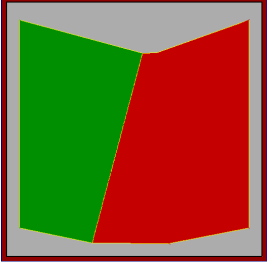
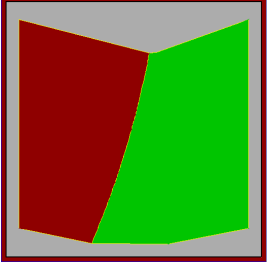
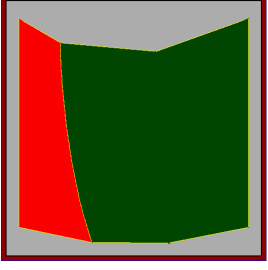
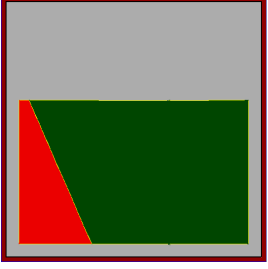
Test	Orientation		Isotherme	Résultats
	θ_1	θ_2		
1-a	0°	31°	Courbée	
2-a	14°	-30°	Courbée	
3-a	-14°	30°	Courbée	
4-a	-45°	0°	Courbée	
5-a	-45°	0°	Plane	

TABLE 4.1.: Récapitulatif des cas simulés pour un seul joint pour une croissance rugueuse. Le domaine d'étude correspond au lingot de 10 cm de diamètre et 25 cm de hauteur, la durée de simulation est 40000s, $dt=1000s$, $k_{min}/k_{max} = 1,2$. Les flèches correspondent à la direction cristallographique [01]

Test	Orientation et configuration des grains		Isotherme	Résultats
	θ_1	θ_2		
1-b	0°	31°	Courbée	
2-b	14°	-30°	Courbée	
3-b	-14°	30°	Courbée	
4-b	-45°	0°	Courbée	
5-b	-45°	0°	Plane	

TABLE 4.2.: Récapitulatif des cas simulés pour un seul joint pour une croissance facettée.

Le domaine d'étude correspond au lingot de 10 cm de diamètre et 25 cm de hauteur, la durée de simulation est 40 000s, le pas de temps $dt = 1000s$, $k_{max}/k_{min} = 1, 2$. Les carrés correspondent à l'orientation cristallographique des grains, les cotés des carrés correspondent aux facettes $\{11\}$

du joints de grains sont totalement différents. Si on compare le cas 2-a et 2-b, on constate que les joints de grains sont orientés dans la même direction contrairement au cas 3-a, 4-a et 3-b, 4-b où ils prennent des directions contraires.

En effet, l'orientation du joint de grains facetté est déterminée par la cinétique des facettes sélectionnées qui le limitent.

On constate que l'influence de la désorientation relative entre le grain 1 et le grain 2 $\Delta\theta$, sur l'évolution du joint de grain rugueux est plus importante que dans le cas facetté. On observe aussi que dans le cas d'une isotherme plane le joint de grain rugueux est plus incliné pour de fortes désorientations. Pour une même désorientation $\Delta\theta$ le joint de grains facetté est moins incliné. Cela peut être expliqué par le fait que l'orientation du joint de grains est une conséquence directe de l'orientation cristallographique des grains dans le cas de la croissance rugueuse, tandis que dans le cas d'une croissance facettée, l'orientation du joint de grain est déterminée par l'étape de la sélection des facettes ce qui donne un comportement différent du joint de grain facetté.

4.2.2. Effet de la courbure

Dans le cas d'une isotherme de forme plane, le joint de grains est une droite et cela pour les deux types de croissance rugueuse ou facettée, comme observé dans les deux cas 5-a et 5-b. Ce constat était attendu puisque il n'y a pas de modification de l'orientation du grain ou de la facette par rapport à la normale à l'interface de solidification.

Nous constatons que dans le cas d'une interface courbée, le joint de grain rugueux n'est plus une droite mais qu'il prend la forme d'une courbe qui change de direction suivant l'orientation locale de l'isotherme de solidification pour s'aligner avec la direction de croissance.

Dans le cas d'une croissance facettée, le joint de grains prend toujours la forme d'une droite. Nous avons remarqué que dans certaines orientations des grains θ_1 , θ_2 limite (45° et 0°) et pour une orientation donnée de l'isotherme, le joint de grain change d'orientation brutalement et avec la même fréquence ce qui donne une structure en zigzag du joint de grains (1-b, 4-b). Ces résultats sont observés dans les cas où la courbure de l'isotherme est importante.

La génération de ce genre de structure au cours de la croissance peut être expliquée géométriquement : prenons l'exemple 1-b avec les facettes sélectionnées au voisinage de ce joint en fonction de leur orientation locale et par rapport à l'isotherme (Figure 4.5).

Au démarrage les facettes sélectionnées au niveau du joint de grains sont la facette 11 du grain G_1 et la facette -11 pour G_2 , ce sont les deux facettes qui sont les mieux orientées par rapport à la normale à l'isotherme. L'orientation du joint est donc déterminée par ces deux facettes, le joint avance au fur et à mesure que la croissance s'opère jusqu'à que la facette -11 du grain G_2 ne soit plus compatible car elle devient perpendiculaire à l'interface et donc disparaît et c'est la facette 11 qui prend sa place. Après 2000 s le joint change de nouveau son orientation par ce que la facette 11 du grain 2 devient localement de nouveau incompatible avec la croissance car elle est parallèle à l'isotherme et tend vers l'infini. Le joint peut continuer à osciller comme ceci tant qu'il passe par une zone où il y a des fluctuations de l'interface ou que la courbure change d'une manière importante.

Nous verrons que le pas de temps influe sur la simulation de ce phénomène (paragraphe 4-4-2) mais il s'observe expérimentalement (4-5-1)

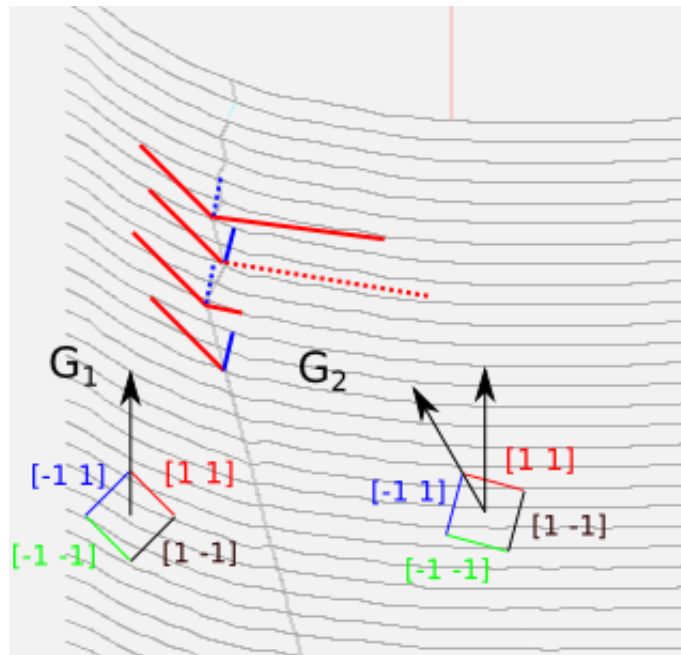


FIGURE 4.5.: Structure d'un joint en zigzag

4.3. Etude de la sélection des grains au cours de la croissance

La sélection des grains au début de la solidification du silicium multicristallin, le contrôle de la distribution de la taille de grains et l'orientation des grains au cours de la croissance sont des paramètres importants pour obtenir un matériau de meilleure qualité et plus homogène comme nous l'avons constaté au cours de l'étude bibliographique du chapitre 1.

L'objectif de cette étude est d'identifier l'influence de la germination et de la forme de l'interface sur l'évolution de la microstructure de grains dans la croissance du silicium pour les deux types de croissance identifiées : une croissance facettée ou rugueuse.

4.3.1. Simulation de la compétition de la croissance des grains avec différentes orientations cristallographiques

Une série de simulations sont effectuées avec le modèle 2D-MiMSiS. Le choix des exemples traité est fait de manière à mettre en évidence le phénomène de compétition de la croissance des grains, concernant la croissance de trois grains germés au même instant t avec des orientations cristallographiques différentes.

Les grains sont distribués dans des positions équidistantes sur le fond du creuset afin de couvrir tout le domaine étudié. Soit θ_1 , θ_2 , θ_3 leurs orientations respectives.

Deux exemples d'orientations sont fixés de manière à révéler l'effet de la courbure de l'isotherme sur la sélection des grains pour les deux modes de croissance, facettée et rugueuse. Si la croissance est facettée, on définit alors deux joints de grains facettés : celui entre les grains G_1 et G_2 et entre les grains G_2 et G_3 , et on applique la cinétique de la croissance facettée.

Dans les cas de la croissance rugueuse, les joints de grains sont rugueux et c'est donc la cinétique de la croissance rugueuse qui est appliquée. On porte sur le tableau ci-dessous

4. Résultats de simulation et discussion

les choix des orientations et les résultats de simulation correspondant à chaque cas. Les conditions de simulation restent identiques au cas précédent (Paragraphe 4.2).

Dans l'exemple 1 où les orientations des grains sont : $\theta_1 = -10^\circ$, $\theta_2 = 30^\circ$, $\theta_3 = 11$ et la forme de l'isotherme est plane, nous constatons que le grain central G_2 a disparu dans le cas d'une croissance rugueuse (1-c) mais il continue d'exister dans le cas facetté (1-d) et cela pour la même durée de simulation. En effet, le grain central G_2 est le plus désorienté par rapport à la direction de la croissance comparé à celui qui est à sa gauche G_1 et à sa droite G_3 . Ayant la cinétique la moins favorable, c'est celui qui disparaîtra le premier.

Dans le cas facetté, le grain central n'a pas disparu mais il évolue en diminuant de taille. Cela signifie qu'il disparaîtra plus loin. On peut dire que la sélection est plus lente dans le cas facetté que dans le cas rugueux. Cela est dû au fait que la sélection de grains est déterminée par la sélection et la cinétique des facettes et que les joints de grains suivent des lignes droites.

Dans le cas où les trois grains croissent avec une forme isotherme courbée, on constate que la sélection de grains dans le cas rugueux (2-c) est toujours plus efficace et plus rapide que dans le cas facetté (2-d).

La comparaison de la croissance dans le cas d'une isotherme plane avec un isotherme courbé montre que le grain central G_2 disparaît plus tôt dans le deuxième cas que dans le premier, et cela quelque soit le type de croissance : rugueuse (1-c) et (2-c) ou facettée (1-d) et (2-d).

Nous pouvons également affirmer que l'efficacité de la sélection des grains dépend de la forme de l'interface, et que pour une courbure importante la sélection est plus rapide.

Le deuxième exemple étudié est le cas où le grain central est le moins désorienté par rapport à la direction de la croissance. L'interface isotherme est plane et montre que le grain central G_2 croît en augmentant sa taille au fur et à mesure que ces voisins G_1 et G_3 diminuent (3-c) et (3-d). Dans le cas de la croissance rugueuse la taille atteinte par le grain G_2 est plus importante que dans le cas facetté.

Nous pouvons en déduire que l'influence de la forme de l'isotherme sur la compétition des grains au cours de la croissance facettée est plus importante que pour la croissance rugueuse dans la mesure où elle peut entraîner une variation brutale dans l'orientation du joint comme observé sur le cas (4-c). Par ailleurs, nous constatons pour la croissance facettée, dans le cas où l'isotherme est courbée (4-a) que le grain central n'a presque pas changé de taille pendant la croissance contrairement au cas précédent où le grain augmente de taille au cours de sa croissance. Il s'est avéré que les joints de grains entre (G_1 et G_2) et (G_2 et G_3) ont changé d'orientation à un certain moment de la croissance. C'est dû au fait que les facettes sélectionnées initialement sur les joints ne sont plus compatibles avec la direction de la croissance ce qui donne une structure en zigzag du joint de grains.

4.3.2. Sélection des grains durant la solidification

La sélection des grains au cours de la croissance joue un rôle important sur la distribution de la taille des grains et leur homogénéité.

L'efficacité de ce mécanisme dépend de plusieurs facteurs : paramètres du procédé via le type de croissance et la forme de l'interface solide-liquide et des paramètres physiques tels que la germination et les coefficients cinétiques.


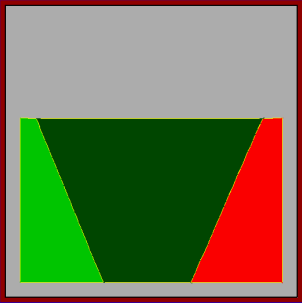
Test	Orientation			Isotherme	Résultats
	θ_1	θ_2	θ_3		
1-c	-10°	30°	11°	Plane	
2-c	-10°	30°	11°	Courbée	
3-c	31°	0°	-45°	Plane	
4-c	31°	0°	-45°	Courbée	

TABLE 4.3.: Récapitulatif des résultats de simulations de la compétition entre trois grains pour différentes orientation pour la croissance rugueuse. Le domaine d'étude correspond au lingot de 10 cm de diamètre et 25 cm de hauteur, la durée de simulation est 40000s, $dt = 1000s$, $k_{min}/k_{max} = 1, 2$, les flèches correspondent à la direction cristallographique [01]


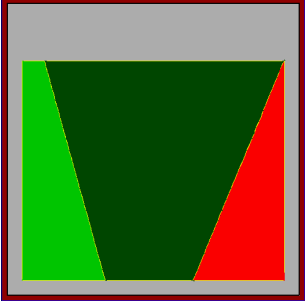
Test	Orientation			Isotherme	Résultats
	θ_1	θ_2	θ_3		
1-d	-10°	30°	11°	Plane	
2-d	-10°	30°	11°	Courbée	
3-d	31°	0°	-45°	Plane	
4-d	31°	0°	-45°	Courbée	

TABLE 4.4.: Récapitulatif des résultats de simulations de la compétition entre trois grains G1, G2, G3 pour différentes orientations pour la croissance facettée. Le domaine d'étude correspond au lingot de 10cm de diamètre et 25cm de hauteur, la durée de simulation est 40000s, le pas de temps $dt = 1000s$, $k_{max}/k_{min} = 1, 2$. Les carrés correspondent à l'orientation cristallographique des grains, les cotés des carrés correspondent aux facettes [11].

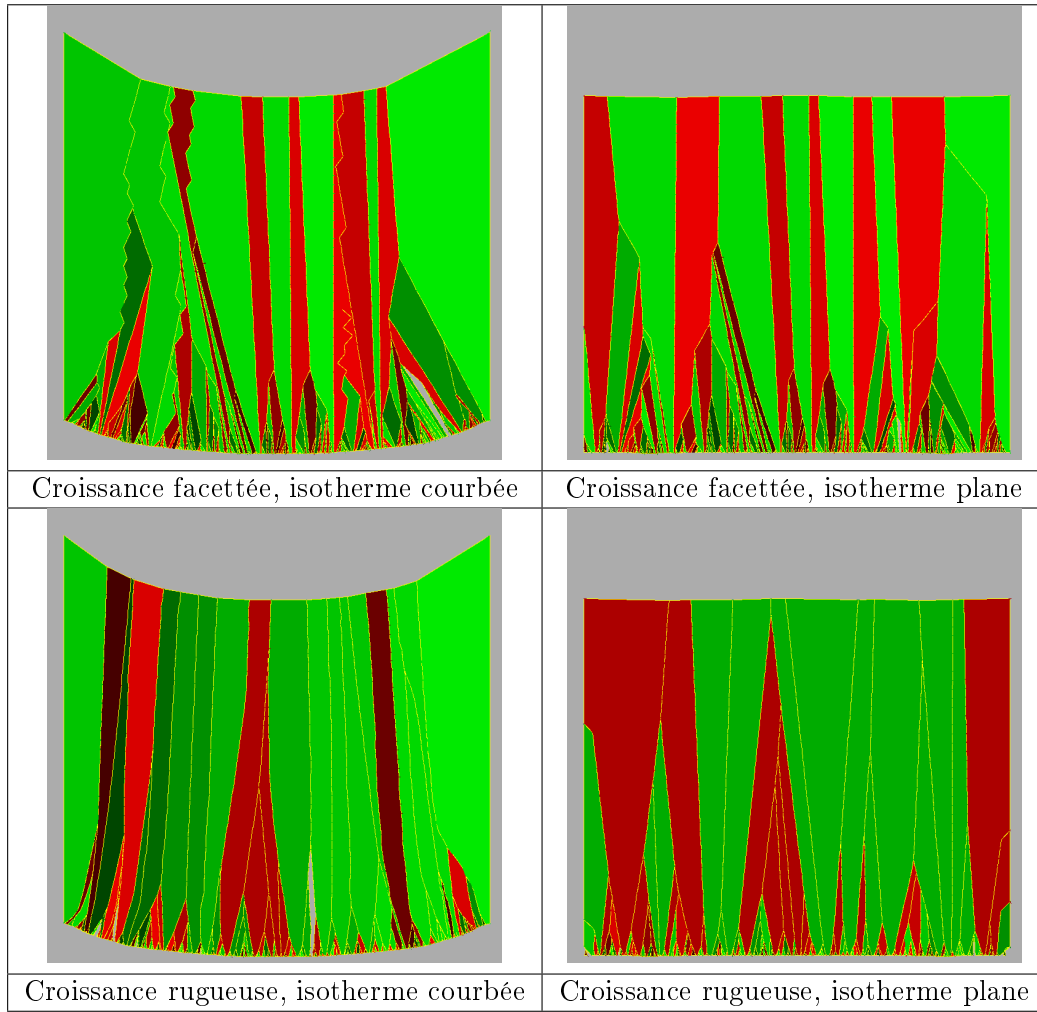


FIGURE 4.6.: Résultats de simulation de la structure de grains pour une germination de 244 grains, et pour une distribution aléatoire des orientations des grains dans l'intervalle $[-\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{4}]$. Le domaine d'étude correspond à un lingot de silicium de 10 cm de diamètre et 25 cm de hauteur, la durée de la simulation est 40000s, le pas de temps $dt=1000s$, $\frac{k_{min}}{k_{max}} = 1,2$.

L'objectif de cette étude est de quantifier l'influence de ces paramètres sur la sélection des grains, sur la distribution finale de la taille des grains et leur nombre, ainsi que leurs orientations cristallographiques tout le long du lingot.

On considère la solidification de 244 germes distribués régulièrement sur le fond du creuset, leurs orientations sont aléatoires et elles varient entre $-\frac{\pi}{4}$ et $\frac{\pi}{4}$. Les résultats de simulation sont donnés pour les deux types de croissance (facettée et rugueuse), et pour les deux formes d'interface, courbée et plane.

Les résultats de simulation présentent la structure des grains prédite par le modèle 2D-MiMSiS pour la même distribution et pour une durée de 40 000 s. Les conditions de simulation sont toujours les mêmes comme exposé dans le paragraphe 4.2.

Ces résultats indiquent clairement que l'orientation des grains sélectionnés au cours de la solidification est étroitement liée au type de croissance et à la forme de l'interface.

Dans le cas rugueux, c'est toujours les grains les moins désorientés qui survivent (couleur foncée). La croissance rugueuse a donc tendance à normaliser l'orientation pendant la sélection des grains.

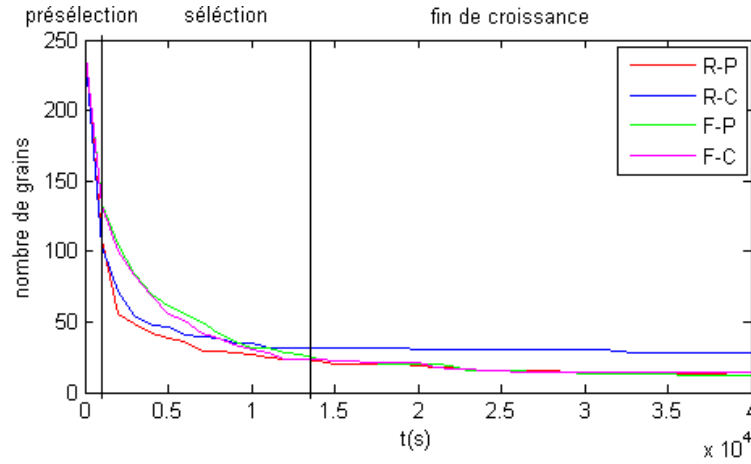


FIGURE 4.7.: Distribution du nombre de grains pour 224 germes durant la croissance, pour les deux types de croissance facetté F et rugueuse R, et pour deux formes d'interface courbée C et plane P.

Dans le cas facetté, on constate que toutes les orientations cristallographiques entre $[-\frac{\pi}{4}$ et $\frac{\pi}{4}]$ sont présentes en fin de croissance mais avec des fréquences différentes, Le joint de grains a aussi tendance à s'orienter perpendiculairement à l'isotherme. Ce sont donc les couples de grains dont les facettes sont disposées symétriquement par rapport à l'isotherme qui subsistent à la fin de la croissance, mais il n'y a pas de sélection de l'orientation des grains.

On constate d'après la figure 4.6 que la courbure de l'isotherme de solidification a un fort impact sur les grains sélectionnés tant dans le cas facetté que dans le cas rugueux.

Les résultats de simulation portés sur la figure 4.6 nous ont permis d'étudier l'effet de certains paramètres clefs de la croissance. Nous constatons que l'évolution du nombre de grains au cours de la croissance s'accompagne d'une diminution importante du nombre de grains le long du lingot et durant la solidification jusqu'à atteindre une valeur minimale. Nous pouvons distinguer trois zones sur la courbe de l'évolution du nombre de grains qui correspondent à trois étapes :

- La première étape très courte où le nombre de grains évolue très rapidement et proportionnellement au nombre initial de germes : les grains se sélectionnent suivant un critère géométrique de rencontre des joints de grains et la plupart des grains disparaît, les quatre courbes sont confondues.
- La deuxième étape consiste en la sélection des grains en fonction de leur orientation cristallographique permettant aux grains les mieux orientés par rapport à la direction de croissance d'être conservés, les divergences entre les quatre courbes apparaissent.
- La dernière étape correspond à la croissance des grains sélectionnés pendant l'étape précédente où le nombre de grains reste pratiquement constant car les joints de grains s'orientent perpendiculairement à l'isotherme.

Si nous comparons les deux cas de croissance, nous constatons que la courbe présentant l'évolution du nombre de grains dans le cas rugueux présente une pente plus forte au début de la croissance pour atteindre une valeur minimale de 28 grains vers 15000 s. Le nombre de grains est réduit à moins de 20% au bout de 5000 s ce qui présente 7% de la durée totale de la solidification. Cependant dans le cas facetté la fonction a une pente plus faible et un minimum de 14 grains vers 25000 s.

Ces résultats confirment les résultats obtenus dans l'étude de la compétition des grains au cours de la croissance. Il ressort que la sélection des grains dans le cas d'une croissance

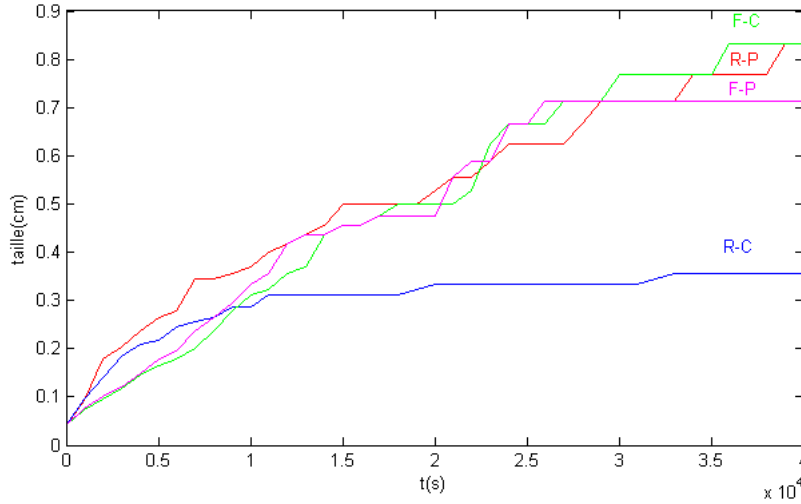


FIGURE 4.8.: Evolution de la taille moyenne des grains au cours du temps pour 224 germes initiaux, pour les deux types de croissance facettée F et rugueuse R, et pour deux formes d'interface courbée C et plane P.

facettée se fait lentement durant la solidification mais d'une manière efficace contrairement au cas rugueux où la sélection se réalise peu rapidement après la germination.

La figure 4.6 montre aussi l'effet de la courbure de l'interface solide-liquide sur la structure des grains : dans le cas facetté la courbure présente un faible effet sur la sélection des gains (les deux courbes sont presque identiques), contrairement à la croissance rugueuse, où les deux courbes représentant l'évolution sont distinctes.

En effet, la sélection des grains démarre avec la même vitesse et ou bout d'un certain temps, pour une interface courbée, la sélection prend du retard jusqu'à la fin de la croissance où on obtient un nombre de grains final plus important.

Pour illustrer ce phénomène nous avons calculé l'évolution de la taille moyenne des grains. Il est donné comme étant le rapport entre le diamètre du creuset et le nombre moyen des grains obtenus pour chaque pas de temps ($\frac{d}{n}$), la figure 4.8 montre que pour une forme d'interface plane, la taille des grains obtenus est plus faible dans le cas d'une croissance facettée par rapport à la croissance rugueuse et cela durant toute la croissance. Pour une forme courbée de l'interface solide-liquide, on constate que la taille moyenne des grains pour une croissance rugueuse est plus importante au début de la sélection, puis elle se stabilise à sa valeur maximale très tôt pendant la croissance. Cette valeur reste plus petite comparée à la taille moyenne obtenue pendant la croissance facettée qui va continuer à augmenter en accompagnant la sélection.

Ces résultats viennent confirmer encore une fois que la forme de l'interface est un paramètre important dans la sélection de grains, pour la croissance facettée comme pour la croissance rugueuse, mais il impacte plus cette dernière.

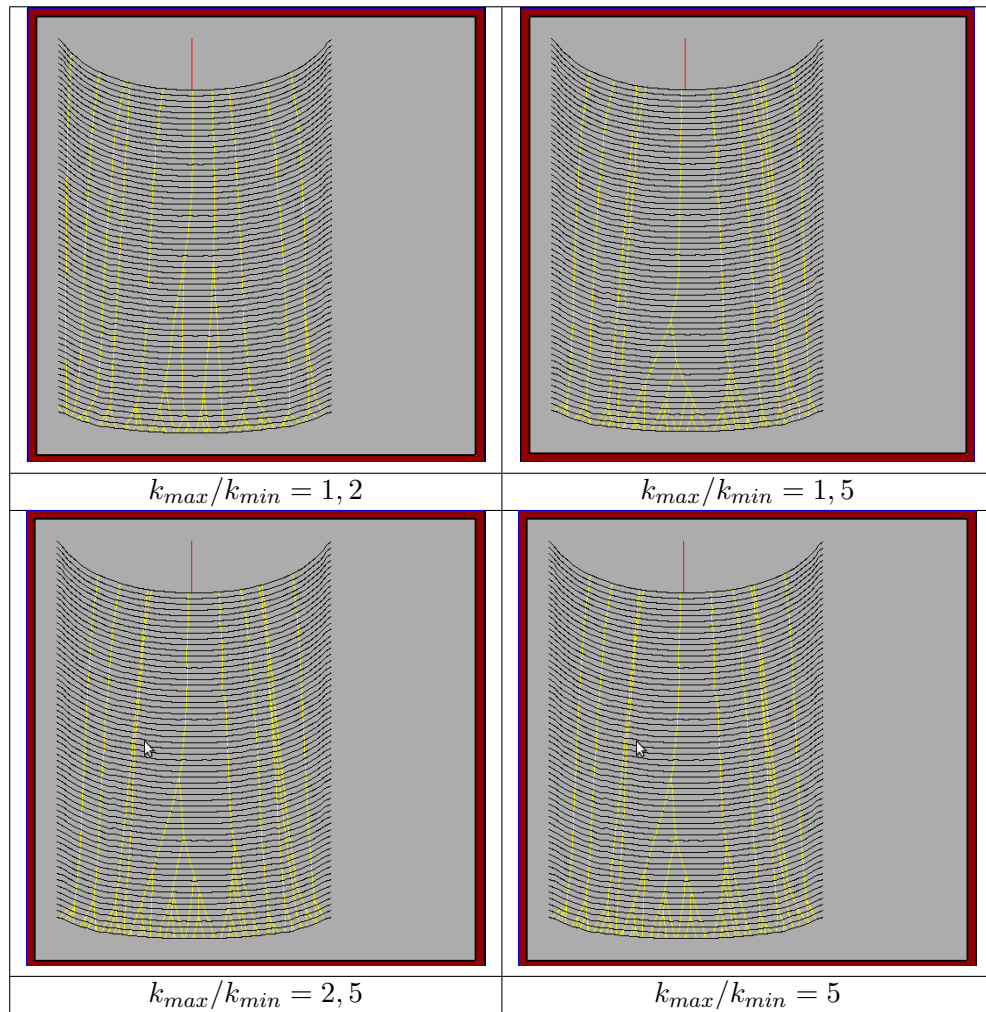


FIGURE 4.9.: Croissance de 56 grains distribués régulièrement, avec des orientations aléatoires durant 60000s pour une croissance rugueuse, $dt=1000s$, l'isotherme est courbée.

4.4. Etude de l'influence des différents paramètres sur la microstructure de grains

4.4.1. Paramètres physiques

4.4.1.1. Coefficients cinétiques

Dans le cas de la croissance rugueuse, le coefficient cinétique dépend de l'orientation cristallographique du grain par rapport à l'interface, et il varie entre une valeur minimale pour $\theta = 45^\circ$ et une valeur maximale pour $\theta = 0^\circ$ comme nous l'avons détaillé dans le paragraphe 2.1.2 du chapitre 2. Ici nous allons étudier l'influence de ce rapport k_{max}/k_{min} sur l'évolution d'un joint rugueux.

Pour évaluer l'effet de ce rapport sur la croissance des grains, on fait croître 56 germes pendant 60 000 s. On observe qu'une augmentation du rapport k_{max}/k_{min} a pour effet d'accélérer la sélection de grains en modifiant l'orientation des joints de grains car seuls les grains avec un fort coefficient cinétique subsistent.

Ce paramètre a un faible impact sur le nombre final de grains et sur la distribution de la taille des grains.

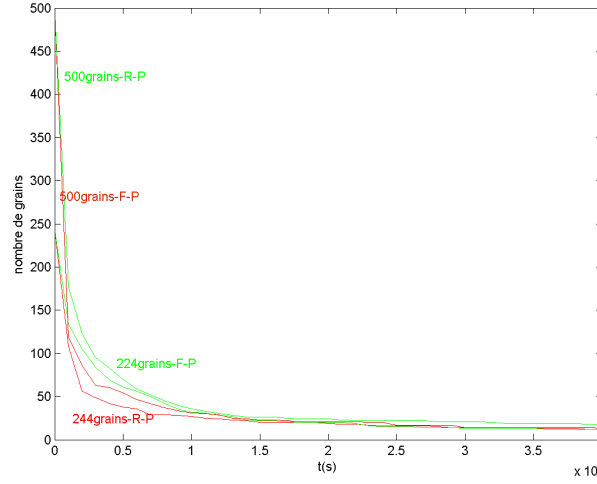


FIGURE 4.10.: Distribution du nombre de grains en fonction du temps pour deux cas de germination $n=224$ et $n=500$, $dt=1000s$, la durée de la simulation est de $40000s$, $\frac{k_{max}}{k_{min}} = 1,2$

4.4.1.2. Germination

La germination est une étape déterminante dans la croissance mais c'est un phénomène aléatoire encore peu maîtrisé.

C'est pour cette raison que nous avons étudié comment elle agit sur la distribution des grains au cours de la croissance.

La figure 4.10 montre que pendant la première étape de la sélection, le nombre de grains décroît proportionnellement au nombre initial de grains germés. Pendant la deuxième étape de la sélection, on constate que la pente de la courbe représentant l'évolution des grains pour une germination de 500 grains est supérieure à la pente de la courbe pour 244 grains, il en résulte que la vitesse de sélection basée sur les orientations des grains est plus rapide pour un nombre de germes important. La dernière étape n'est pas influencée par la germination car le nombre de grains final atteint est le même dans les deux cas.

En comparant le comportement des deux courbes (vers) représentant la croissance facettée et les deux courbes (bleu) représentant la croissance rugueuse, on observe qu'elles sont identiques. On peut conclure que l'influence de la germination sur l'évolution du nombre de grain est la même dans les deux types de croissance et que le nombre de grains final ne dépend pas de la germination.

4.4.1.3. Probabilité de maclage

Le maclage est le principal phénomène responsable de la germination interne au moment de la croissance dans le silicium pur. Ce paramètre influe sur la structure des grains obtenue et donc sur la qualité du matériau.

Nous avons calculé une probabilité de maclage qui correspond à $10 \text{ macles} \cdot \text{mm}^{-1}$ (Paragraphe 2.3). Cette probabilité est faible par rapport à ce qui est observé expérimentalement : $1 \text{ macle} \cdot \text{mm}^{-1}$. Pour déterminer comment la probabilité de maclage influe sur la structure finale, la taille des grains et l'orientation cristallographique, nous imposons une distribution gaussienne de la probabilité, les deux cas étudiés sont : $P =$

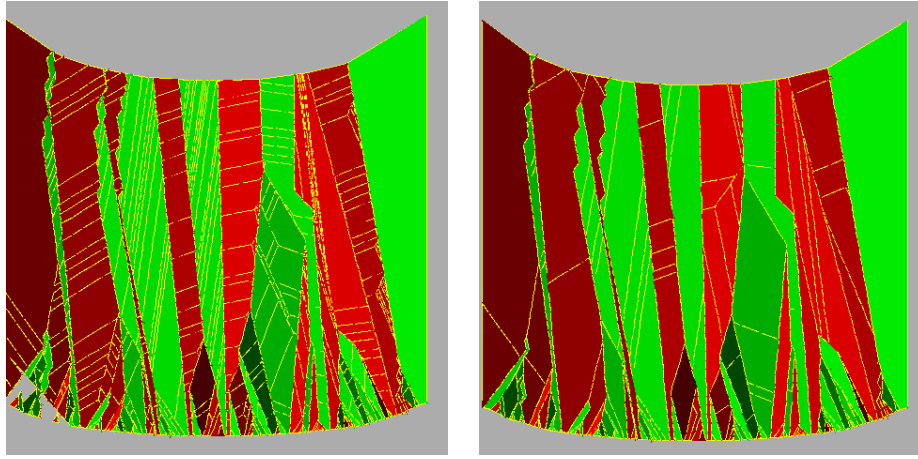


FIGURE 4.11.: Microstructure de grains obtenue pour la croissance facettée avec maclage de 112 germes distribués régulièrement, avec des orientations aléatoires variant durant 60000s, $dt=1000s$, la forme de l'isotherme est courbée
Gauche : $P = 2 \pm 0,5mm/macles$
Droite : $P = 3 \pm 1mm/macles$

$2 \pm 0.5 mm.macle^{-1}$ et $P = 3 \pm 1 mm.macle^{-1}$. Nous rappelons que la distribution est une gaussienne.

Nous travaillons dans les conditions de simulation suivantes, $n=112$ germes, distribués sur le fond du creuset, la croissance est supposée facettée donc 100% des joints de grains créés sont facettés. Les conditions de champ thermique et de gradient seront celles définies auparavant paragraphe 4.1.

D'après les figures 4.11, 4.12 il s'avère que l'introduction du maclage au moment de la croissance influence considérablement la structure des grains, en modifiant leur nombre et leur distribution de taille.

En effet, l'évolution du nombre de grains au cours de la croissance présente la même tendance dans le cas rugueux que facetté sans maclage, mais, dans le cas facetté avec maclage, elle dépend fortement de la probabilité de maclage.

L'influence du maclage sur le nombre de grains est proportionnelle à la probabilité de maclage. Plus la probabilité de maclage est faible, moins le nombre de grains et la taille seront impactés (Figure 4.12).

Pendant la première étape de la sélection, le nombre de grains décroît plus progressivement contrairement à une croissance sans maclage. Il passe ainsi de 100% à 50% après 7000 s dans le cas d'une croissance avec une probabilité de $2 mm.macle^{-1}$, alors qu'il atteint 30% dans le cas d'une croissance facettée. Cela s'explique par le fait que la cinétique de disparition des grains au cours de la présélection est supérieure à celle d'apparition des grains par maclage.

Lors de la deuxième étape, le nombre de grains varie très peu, cela indique qu'il y a un équilibre entre la vitesse d'apparition des grains par maclage et la disparition au cours de la sélection des grains initialement germés. Une fois cet équilibre obtenu, le nombre de grains et leur taille se stabilisent. Par conséquent, la taille des grains finaux obtenus sera plus petite que dans le cas sans maclage.

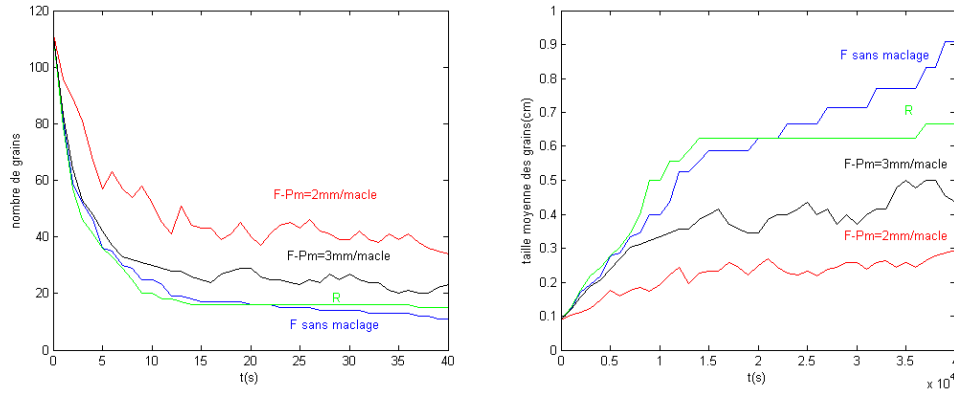


FIGURE 4.12.: Gauche : Comparaison de l'évolution de grains dans le cas d'une croissance facettée avec maclage
Droite : Distribution de la taille moyenne de grains dans le cas d'une croissance avec maclage comparé à une croissance sans maclage. La forme de l'interface est courbée.

4.4.2. Paramètre numérique : pas de temps

Pour illustrer l'effet du pas de temps sur l'évolution de la microstructure de grains au cours de la solidification, nous avons choisi d'étudier quatre cas de pas de temps $dt=4000$ s, $dt=1000$ s, $dt=400$ s pour une germination de 112 grains.

Comme nous l'observons sur la figure 4.5 la structure de grains finale possède le même nombre de joints et les mêmes orientations des grains sélectionnés, quelque soit le pas de temps. Ainsi la taille des grains évolue de la même façon, indépendamment du pas de temps. Dans le cas rugueux, l'effet de ce paramètre est peu remarquable sur la géométrie des joints mais il est plus important au début de la sélection comme on peut l'observer entre les deux pas de temps 4000 s et 1000 s (Figure 4.5). En effet, quand le pas de temps est très grand, certains événements comme l'intersection des joints et le changement de leur orientation ne sont pas capturés avec précision ou ils sont détectés plus tard ce qui modifie la géométrie du joint facetté et la sélection. Cependant, dans le cas facetté le pas de temps a un effet sur la forme du joint de grains et par conséquent sur la géométrie des grains. Cela est surtout observé sur les joints de grains qui sont en zigzag. Dans ce cas cas, la fréquence du changement d'orientation augmente et il semble que l'orientation du joint de grains devait se stabiliser à une valeur moyenne entre les deux orientations. Néanmoins nous verrons d'ici peu () que les zigzag existent bel et bien. Nous pensons que cela est dû à la modification du champ thermique local du fait du sillon créé par les facettes, qui stabilise le choix de l'une ou de l'autre facette pendant quelques temps. Nous constatons sur les différents cas simulés (Figure 4.5) que l'aspect de la structure est semblable mais on obtient une meilleure précision pour le pas de temps le plus petit.

Cela veut dire que la précision numérique est suffisante pour identifier tous les événements produits au cours de la croissance est obtenir des résultats globaux, donc la simulation est prédictive. Par ailleurs, il est important de diminuer le pas de temps autant que possible si on s'intéresse aux détails de la forme des grains comme les zig-zag.

4.4.3. Paramètres de procédé : V_i , Gradient solide

Les différentes études expérimentales effectuées sur la croissance du silicium polycristallin [Nakajima], couche mince [Katz], ruban, ont montré que l'interface solide-liquide peut

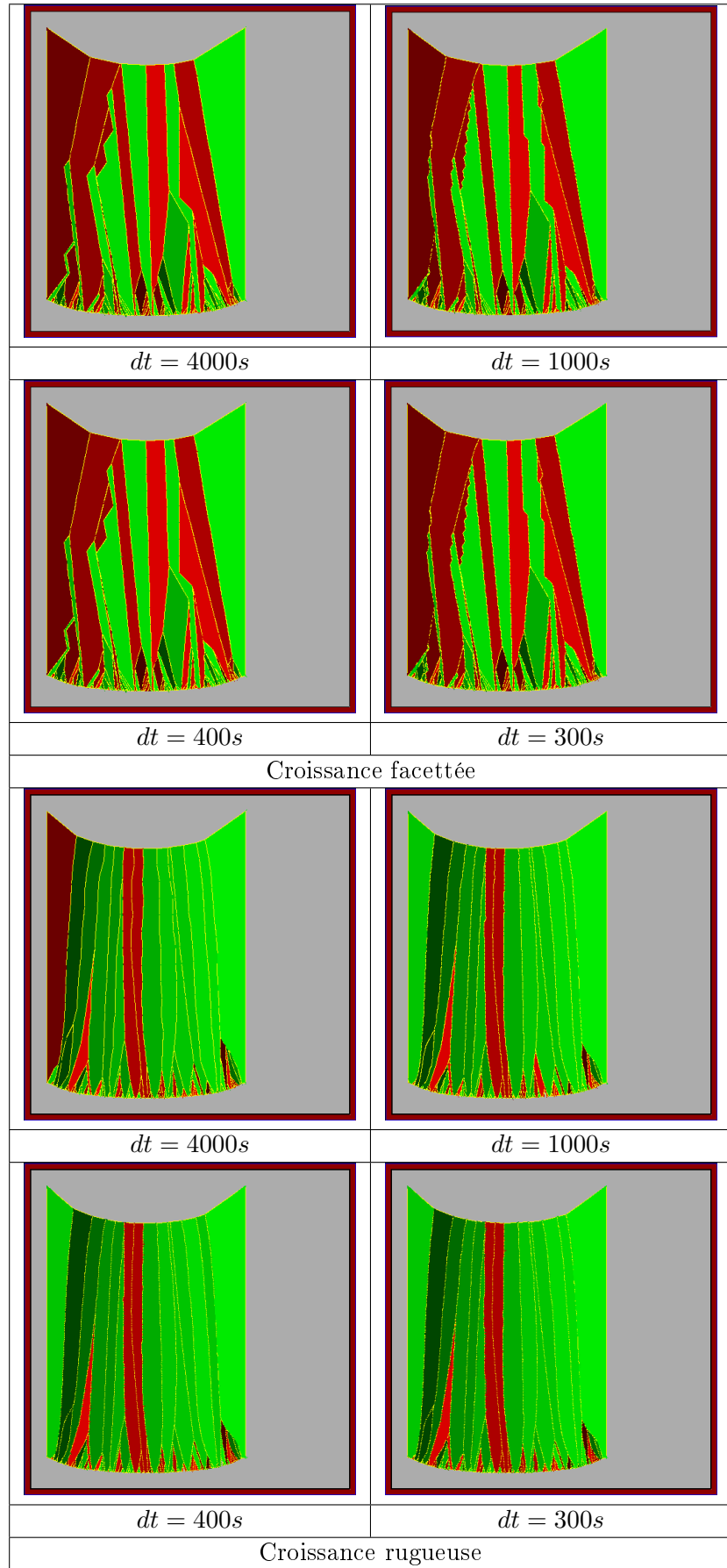


FIGURE 4.13.: Effet du pas de temps sur la microstructure de grains dans le cas d'une germination de 112 germes, isotherme courbée

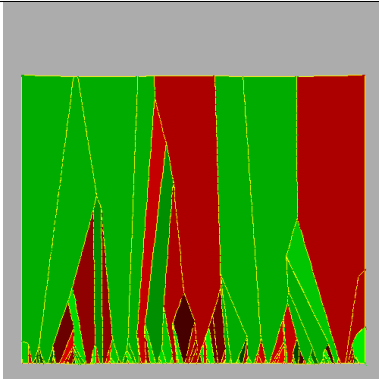
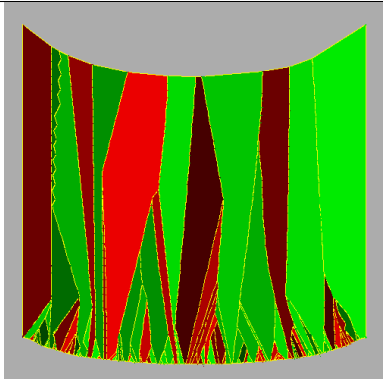
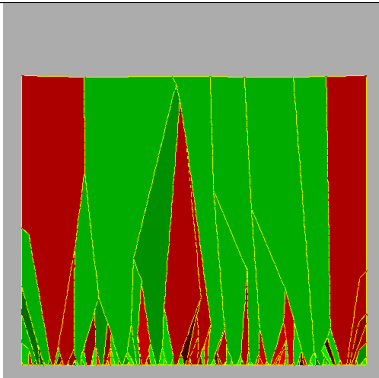
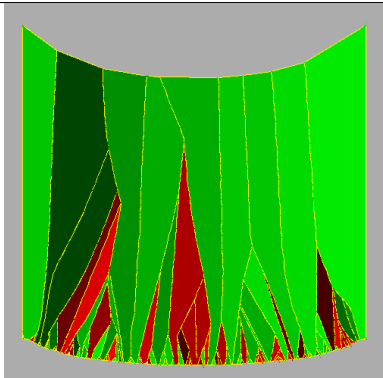
Taux initial des joints facettés	Isotherme plane	Isotherme courbée
50% facetté 50% rugueux		
25% facetté 75% rugueux		

TABLE 4.5.: Résultats de simulation pour une germination de 112 grains en fonction du taux de joint facetté.

être facettée ou rugueuse, cela dépend des paramètres de solidification, principalement la vitesse de croissance et le gradient. Pour la solidification du silicium multicristallin dans des conditions industrielles aucune investigation n'a été réalisée. Notre étude est basée sur l'hypothèse que les trois types de croissance peuvent coexister, il s'agit de la croissance facetté, rugueuse ou mixte. C'est-à-dire qu'on peut avoir sur la même interface au niveau des joints de grains des zones avec des facettes et d'autres non, cela dépend de l'évolution du champ de température dans le lingot.

La croissance mixte n'a pas été implémentée dans le code 2D-MiMSiS et n'est pas prise en compte dans cette étude, seulement les deux cas facetté et rugueux sont simulés.

En se basant sur la théorie qui relie le type de la croissance à la vitesse et au gradient, portée sur la figure 2.12, on peut essayer d'étudier l'effet de ces paramètres sur la croissance en présentant chaque type de croissance par un taux de joint facetté à l'état initial qui dépend de la vitesse de l'interface et du gradient de température.

Nous allons comparer les résultats de simulations obtenus pour chaque taux de joints facettés.

Un premier constat d'après le tableau 4.5 est qu'on obtient des structures très différentes en fonction du taux de joints facettés.

Après analyse de ces résultats, il ressort que l'influence du taux de joints facettés au début de la croissance n'est pas le même suivant la forme de l'interface solide-liquide courbée ou plane. Donc l'effet du gradient de température et de la vitesse de croissance dépend de la forme de l'interface solide-liquide.

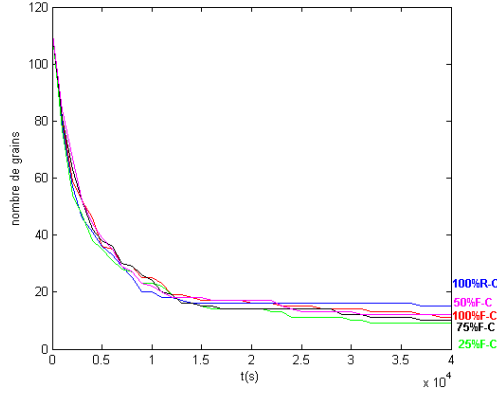


FIGURE 4.14.: Comparaison de l'influence du taux de joints facettés sur l'évolution du nombre de grains pour une isotherme courbée

En comparant les différentes courbes de la figure 4.14, on identifie sur chacune d'elles, les trois étapes de la croissance déterminées auparavant (Paragraphe 4.3.2) : la présélection, la sélection et l'étape finale de la croissance.

On constate que le nombre de grains décroît exponentiellement en fonction du temps et indépendamment du taux de joint facetté.

$$N(t) = c(T).exp(-\lambda(T, N).t) \quad (4.1)$$

λ est un paramètre non linéaire qui dépend de la germination et du champ de température.

c est un paramètre linéaire qui dépend seulement du champ de température.

Sur l'étape de sélection, on distingue deux types d'évolution, celle qui correspond à un taux de joint facetté supérieur à 50% (rose, violet, bleu) où la sélection est plus lente et celle qui correspond aux cas inférieurs à 50% (vert, rouge) où la sélection est un peu plus rapide. On peut dire qu'il existe deux gammes de vitesse et de gradient qui peuvent modifier la sélection.

Si on exclut le cas où le taux de joint de grains facetté est de 50% présentant une anomalie, on peut conclure que le nombre final de grains atteint évolue proportionnellement au taux de joints facettés et donc en fonction de la vitesse. Ces résultats présentent une certaine cohérence avec les résultats expérimentaux obtenus par Miyahara [H.Miyahara 2005]. Il présente l'évolution de la taille moyenne des grains au cours de la solidification en fonction de la position dans le lingot pour différentes vitesses de solidification (Figure 4.15-a).

Pour pouvoir comparer ces résultats expérimentaux obtenus par Miyahara avec les résultats de notre modèle, nous avons simulé l'évolution de l'aire des grains en fonction du taux de joints de grains facettés pour une interface courbée et plane (Figure 4.15-b et c). Nous avons calculé la surface des grains avec la relation suivante :

$$\left(\frac{d}{n}\right)^2$$

d est le diamètre du creuset et n le nombre moyen des grains obtenu pour chaque pas de temps.

La figure 4.15-a montre que pour les faibles vitesses, la sélection des grains s'étend durant la croissance et donc la taille des grains croît exponentiellement en fonction de la position

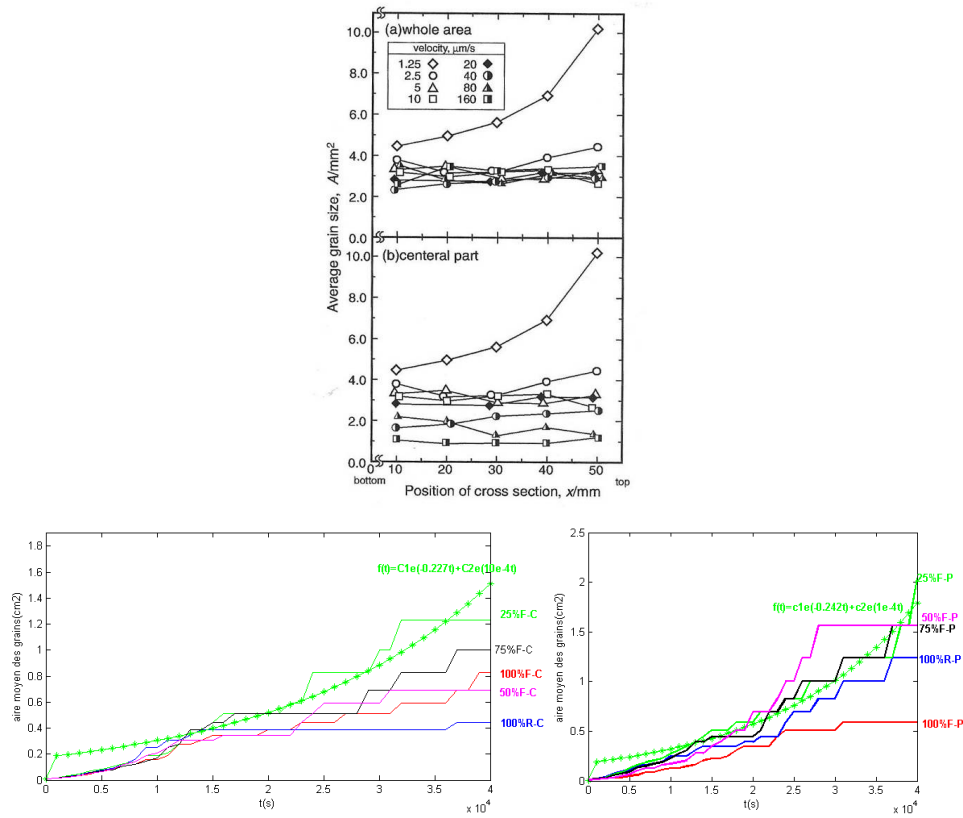


FIGURE 4.15.: Evolution de l'aire moyenne des grains au cours de la croissance pour 112 germes initiaux en fonction du taux de joint facetté

- a) Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la croissance pour différentes vitesses [Miyahara 2005]
- b) Isotherme courbée
- c) Isotherme plane

dans le lingot au cours de la croissance. Cela correspond aux résultats obtenus par nos simulations qui présentent la même tendance de l'évolution de la surface des grains en fonction du taux de joint facetté sans maclage au cours de la croissance (Figure 4.15-a et b). Surtout pour un faible taux de joint facetté 25%F (courbe verte).

En effet, pour les faibles vitesses ($< 1,25 \mu m.s^{-1}$), le taux de joint facetté est faible donc il y a peu de facettes. Ce qui signifie qu'il n'y a pas de génération de nouveaux grains par maclage. Cette évolution est qualitativement en accord avec ce qu'on obtient par simulation. Pour les grandes vitesses ($> 2,5 \mu m.s^{-1}$) d'une part, la sélection se passe beaucoup plus vite d'autre part, le taux de joints facettés est plus important alors il y a plus de générations de grains par maclage donc plus de grains de taille plus petite. Après la première étape de la sélection un équilibre entre la génération des grains par maclage et la disparition des grains est atteint et la distribution de grains se stabilise ce qui explique la forme monotone de cette évolution.

4.5. Comparaison avec des expériences

Réaliser des expériences précises sur la solidification du silicium pour valider notre modèle paraît nécessaire. À défaut, nous avons comparé les résultats de notre modèle avec des observations expérimentales réalisées par d'autres auteurs dans le cadre de l'identification des phénomènes qui influent sur la structure des grains, en particulier avec des expériences liées au présent travail.

4.5.1. Analyse des Expériences VB2

4.5.1.1. Description du four VB2

Les expériences de croissance du silicium multicristallin ont été effectuées par [A. Nouri] dans un four Bridgman vertical VB2 (Bridgman vertical 2 pouces) comme présenté à la Figure IV 15. Il s'agit d'un four de type Bridgman conçu par la société CYBERSTAR au début des années 1990 pour la croissance de cristaux de GaAs, puis modifié pour la solidification du silicium.

Le four VB2 est un four cylindrique et présente un axe de symétrie vertical. Dans sa conception initiale, le système de chauffage de l'installation se compose de deux résistances (une résistance supérieure à la température plus élevée et une résistance inférieure à une température plus basse) et une zone adiabatique.

Pour que le four puisse être utilisé pour la croissance des cristaux de Si certaines modifications ont dû être apportées :

- Les résistances ont été modifiées pour permettre des températures plus élevées.
- Les thermocouples ont dû être modifiés afin de permettre la lecture des températures plus élevées. À l'heure actuelle, des thermocouples de type C sont utilisés.
- Une bobine de Bitter a été ajoutée afin de permettre le contrôle de l'écoulement de liquide à l'intérieur. Elle peut également être utilisée pour marquer l'interface de solidification. En utilisant un creuset, le silicium est fondu dans le four. Un germe cristallin est placé dans la partie inférieure du creuset. Après fusion, le matériau est refroidi lentement et commence à cristalliser selon l'orientation cristallographique des germes.

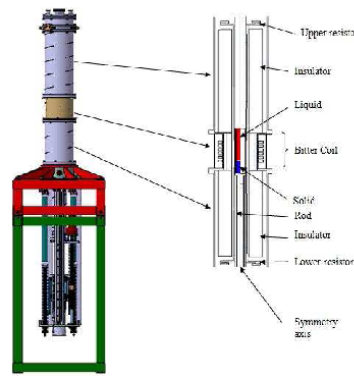


FIGURE 4.16.: Représentation du four VB2 utilisé pour la solidification du silicium multicristallin dans le laboratoire SIMAP/EPM

4.5.1.2. Marquage de l'interface solide-liquide

Pour étudier la morphologie de l'interface solide-liquide dans le silicium, deux techniques ont été adoptées : le marquage Peltier de l'interface au moment de la solidification, et le marquage sous champ électromagnétique.

Marquage Peltier L'effet Peltier est un phénomène physique de dégagement de chaleur en présence d'un courant électrique. L'effet se produit dans des matériaux conducteurs de natures différentes liés par des jonctions (contacts). La jonction se refroidit ou se réchauffe suivant le sens du courant. Ces différents effets vont jouer un rôle important pour marquer l'interface solide-liquide car le dégagement ou l'absorption de chaleur qu'ils engendrent vont modifier la vitesse de solidification qui est liée à la température.

La variation de vitesse du front de solidification va alors perturber la ségrégation des espèces chimiques au niveau de l'interface. Ceci va se matérialiser par une marque sur la métallographie des échantillons [Duffar 2010]. c'est ainsi qu'a été réalisé le marquage des interfaces dans GaSb de la 4.17.

Marquage sous champ électromagnétique Les modifications de l'écoulement dans le liquide à cause du brassage électromagnétique soudain, au moment du tirage du lingot vont également perturber la ségrégation des impuretés.

Deux lingots de silicium multicristallin ont été réalisés à partir de silicium amélioré UMG. Le premier lingot (Figure 4.15-a) est élaboré avec une vitesse de solidification $8,22 \mu\text{m.s}^{-1}$ et sous un gradient dans le liquide de $21,52 ^\circ\text{C.cm}^{-1}$ en employant la technique du marquage Peltier. Le deuxième lingot est élaboré dans les conditions de vitesse et de gradient dans le liquide suivantes : $v = 11,78 \mu\text{m.s}^{-1}$ et $G = 14,58 ^\circ\text{C.cm}^{-1}$. L'interface est marquée par champ électromagnétique (Figure 4.16-b).

Révélation de la structure Dans la première étape de cette analyse chacun des lingots cristallisés a été coupé verticalement en deux pièces similaires. Afin de procéder au polissage, un autre ensemble de coupes horizontales est nécessaire afin de réduire les dimensions des morceaux (Figure 4.17).

Afin de préparer la surface des cristaux des échantillons, on procède à une première étape de polissage mécanique.

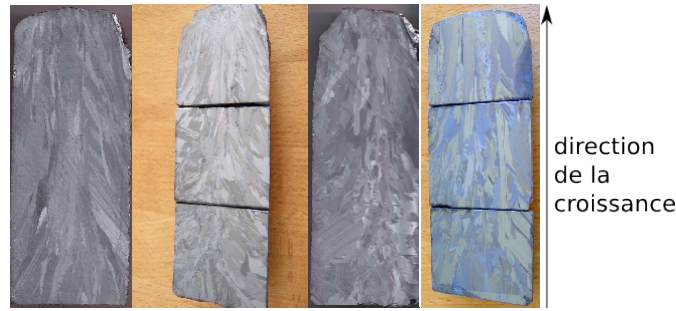


FIGURE 4.17.: Deux expériences de marquage d'interface de lingots de silicium multicristallin élaboré dans le four VB2

a) Expérience n°12 : marquage Peltier

b) Expérience n°13 : marquage sous champ électromagnétique.

Les lingots sont découpés longitudinalement puis transversalement

Ensuite une attaque chimique est mise en œuvre pour révéler les interfaces marquées. Il s'agit de laisser réagir la partie polie de l'échantillon dans une solution composée des produits suivants :

- 5g de CrO_3 dissout dans 10 ml de H_2O
- 20ml de solution de $Cu(NO_3)$ 20.007M ($1.31g.l^{-1}$)
- 20ml de solution de CH_3COOH (99%)
- 10 ml HNO_3 (65%)
- 20 ml of HF (48%).

La structure des grains est visible à l'œil nu au bout de 12 minutes d'attaque chimique. Pour bien observer la structure et l'interface marquée, les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope optique.

Il s'est avéré après investigation que le marquage Peltier effectué sur l'échantillon n'a pas pu révéler l'interface. Cela s'explique par le fait que le courant (30A) injecté dans le silicium n'est pas suffisant pour modifier les paramètres du champ thermique et de la vitesse responsables de la morphologie de l'interface obtenue.

Le deuxième échantillon marqué sous champ électromagnétique a montré de meilleurs résultats. Les marquages réalisés ont pu être obtenus mais ils n'étaient plus visibles dans certaines zones. Pour trouver la forme exacte de l'interface il a fallu reconstituer toute la surface de l'échantillon. A l'aide du logiciel AUTOPANO une centaine d'images ont été assemblées pour obtenir un panorama de toute la surface et donc la vraie forme de l'interface. Nous allons ici présenter les observations que l'on peut faire sur les échantillons de silicium révélés tel que celui présenté sur la figure suivante. La photographie a été prise avec un microscope optique (x1,5) muni d'un appareil photo.

Analyse de la morphologie d'interface Sur cette photographie d'une partie d'un échantillon révélé, nous voyons apparaître les interfaces solide/liquide à différents instants de la solidification (Figure 4.19).

Le premier constat que l'on peut faire en observant cette image est que le front de solidification est courbé. La plupart des grains s'orientent perpendiculairement à l'interface solide-liquide. Certaines zones encadrées sur la figure 4.19 présentent des macles qui apparaissent sous forme de plans parallèles entre eux et régulièrement espacés. Ces constatations laissent penser que la génération d'une macle a une probabilité constante qui dépend de l'énergie du système en cours d'évolution.

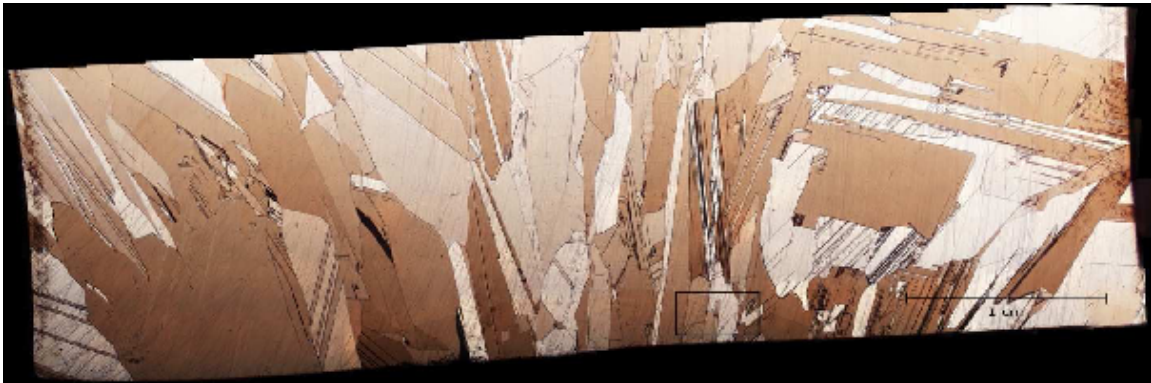


FIGURE 4.18.: Photographie de l'échantillon de Si solidifié sous champ magnétique, les zones encadrées montrent les macles.

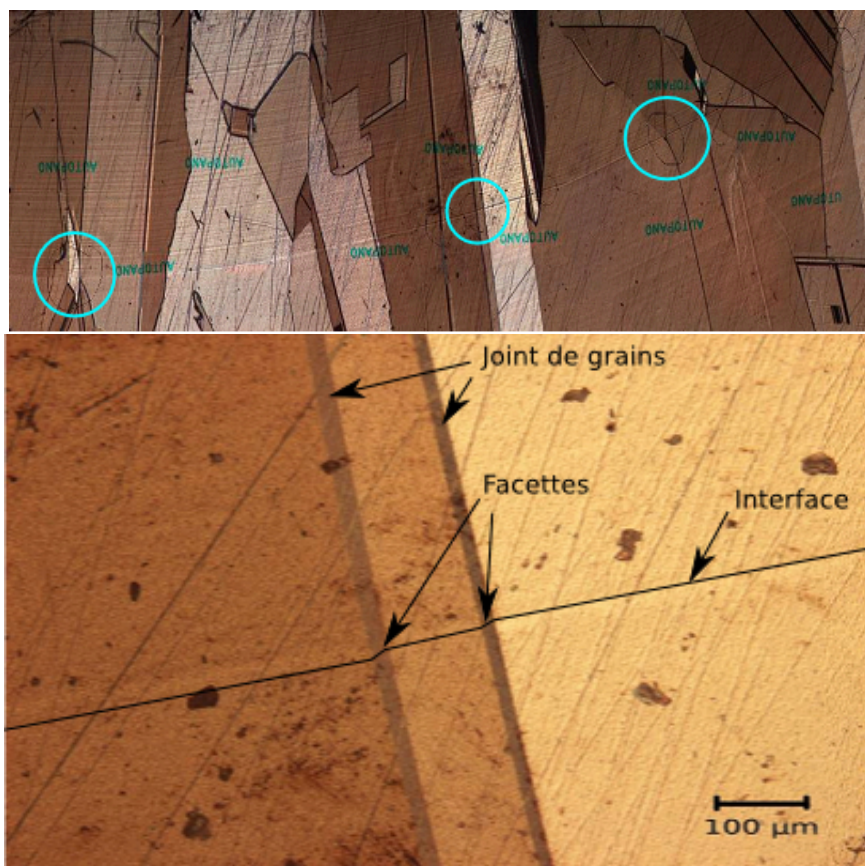


FIGURE 4.19.: Photographie de l'interface solide-liquide marquée
 Gauche : zones montrant des facettes
 Droite : zoom sur une zone contenant des facettes et des joints de grains

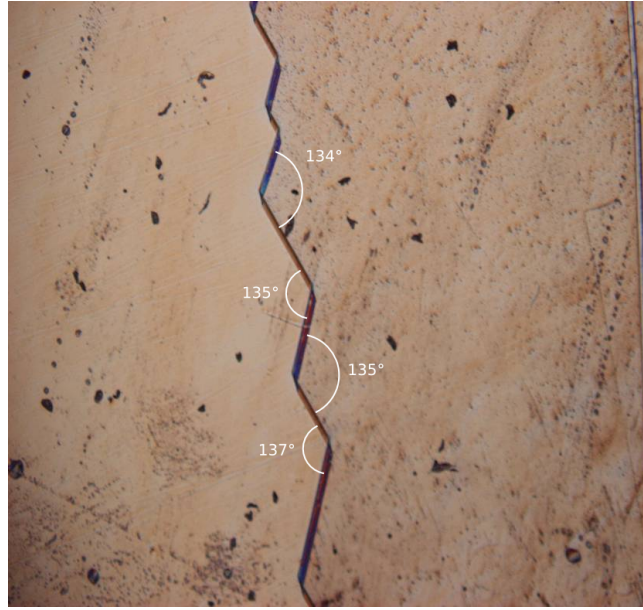


FIGURE 4.20.: Structure en zigzag de joint de grains observée dans l'échantillon de silicium analysé

Cela rejoint notre modèle ainsi que les résultats de simulations représentatifs de ce phénomène. En regardant plus en détails les interfaces marquées (Figure 4.19-droite), nous remarquons alors que le long des marquages apparaissent des zones où l'interface change brutalement de direction formant ainsi de petites marches comme des cassures à la limite des joints de grains.

Nous avons donc affaire à une interface partiellement facettée comme nous le constatons sur les zones signalées par des cercles (Figure 4.19-gauche), les facettes appartenant à différents grains comme observé sur la figure 4.19-droite.

Ces résultats viennent conforter notre modèle qui suppose que dans le silicium l'interface peut être facettée, rugueuse ou mixte (partiellement facettée). Cela dépend des paramètres du procédé : dans l'exemple étudié ici, l'interface solide-liquide a une morphologie facettée par endroit et rugueuse à d'autres pour un jeu de paramètres de vitesse de croissance et de gradient $v = 11,78 \mu m.s^{-1}$ et $G = 287 K.cm^{-1}$.

Une autre constatation importante, mise en évidence par ces expériences, est l'apparition des joints de grains en forme de zigzags comme le montre la figure 4.19. Ces structures ont été obtenues également par les simulations présentées dans le paragraphe 4.3.1.

Dans le cas d'une interface facettée, elles apparaissent dans des zones où l'interface solide-liquide est très courbée localement. Cela est lié à la sélection des facettes qui s'opère au niveau de l'interface solide-liquide. En effet dans ces cas, la courbure varie au cours du temps et donc la facette sélectionnée peut varier d'un pas de temps à l'autre mais reste toujours de la famille $\{111\}$.

En regardant l'angle du plan de joint nous observons que cet angle mesuré correspond à un angle constant de 135° ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'un changement périodique entre deux facettes, toujours les mêmes. Ce fait que les zigzag existent montrent que l'existence des facettes est stabilisée, probablement par ce qu'il perturbent le champ local de température.

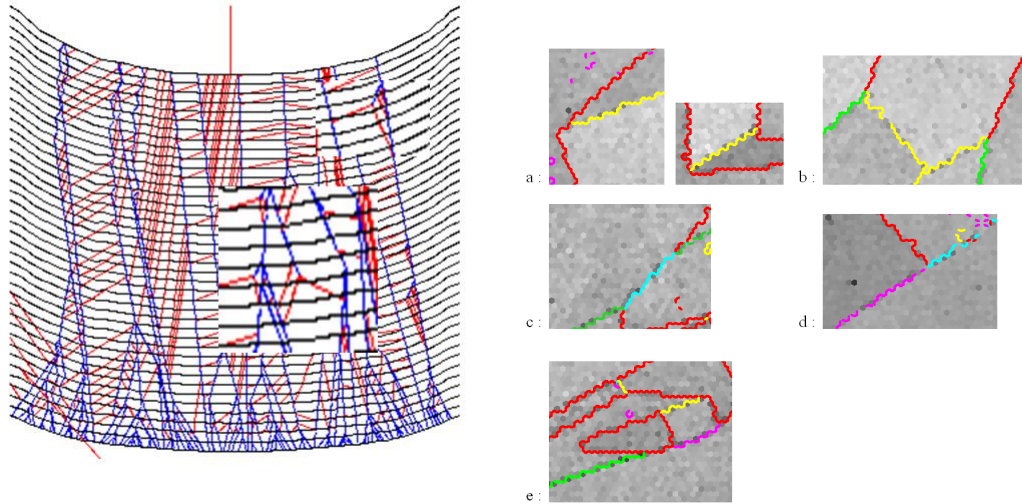


FIGURE 4.21.: Gauche : Agrandissement de la zone encadrée dans la figure montrant la simulation des mêmes phénomènes

Droite : Résultats d'analyse des joints de macles dans un lingot de silicium par EBSD montrant la dégénérescence par maclages successifs.

a : $\Sigma 3 \times \Sigma 3 = \Sigma 9$

b : $\Sigma 3 \times \Sigma 9 = \Sigma 27$

c : $\Sigma 3 \times \Sigma 27 = \Sigma 81$

d : $\Sigma 3 \times \Sigma 81 = \Sigma 243$

e : $\Sigma 9 \times \Sigma 27 = \Sigma 243$

4.5.2. Autres expériences

Maclage successif dans le silicium multicristallin [Gallien] : Une étude statistique sur le maclage successif dans le silicium multicristallin a été réalisée. En analysant un lingot de silicium élaboré par la méthode du coulé continu en creuset froid avec la technique EBSD (Electron Back Scattering Diffraction), [Gallien] a pu mettre en évidence l'importance du maclage dans le réagencement des grains, en particulier pour des formes d'interface courbées. Les résultats de cette étude ont montré que plus de 40% des joints de grains sont de type $\Sigma 3$ et que le maclage successif est un phénomène bien présent au cours de la croissance, il est responsable de l'apparition des autres types de joints de macles $\Sigma 9$, $\Sigma 27$, $\Sigma 81$.

Nous avons simulé avec notre modèle, la structure des grains en présence de ce phénomène de maclage (Figure 4.12). Des structures résultantes de l'intersection de joints maclés sont semblable à des macles de types $\Sigma 9$, $\Sigma 27$. Dans nos simulations nous spécifions seulement les macles de types $\Sigma 3$ (couleur rouge), les autres types sont considérés comme des joints de grains aléatoires. Ceci constitue une étape à prévoir dans l'amélioration de notre modèle.

Caractérisation de la solidification en temps réel in situ par topographie et radiographie-X dans le silicium multicristallin [Tandjaoui2012] La solidification du silicium multicristallin a été étudiée en menant à bien des expériences de solidification dirigée par [Tandjaoui2012]. Le phénomène de maclage a été identifié et observé in-situ et en temps réel pendant la solidification par des techniques d'imagerie X, telles que la radiographie et la topographie.

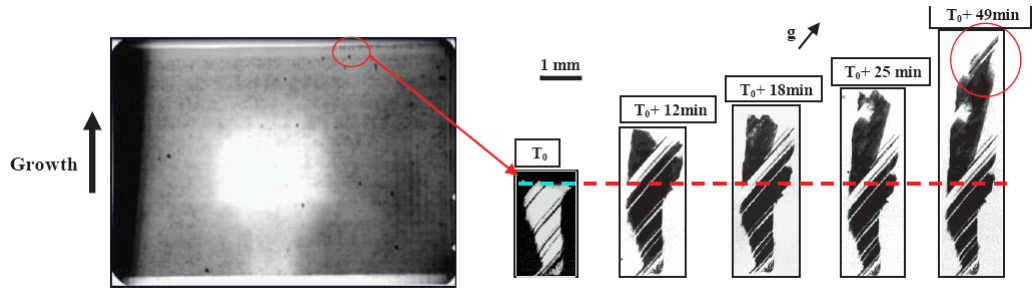


FIGURE 4.22.: Macles

Gauche : Film topographique de la solidication d'un lingot de silicium de pureté 6N sous un gradient de température $G = 16 \text{ K.cm}^{-1}$ et un taux de refroidissement $R = 0.2 \text{ K.min}^{-1}$

Droite : Evolution temporelle d'un grain durant la solidification. T_0 est le début du refroidissement et g le vecteur de diffraction [Tandjaoui2012].

[Tandjaoui2012] a caractérisé deux mécanismes de formation des macles répétitives, largement observées dans des lingots de silicium. Les macles sont formées à l'interface solide-liquide, ont la même orientation cristallographique et sont régulièrement espacées (Figure 4.21).

Ce phénomène a été pris en compte par notre modèle en se basant sur le calcul du bilan d'énergie de la formation d'un germe maclé au niveau de la ligne triple (Paragraphe 2.3).

Une deuxième expérience de solidification du silicium amélioré UMG élaboré dans les conditions de vitesse de croissance $v = 4, 16$ et de gradient $G = 16 \text{ K.cm}^{-1}$ a été réalisée par [Tandjaoui2012] pour étudier la morphologie de l'interface solide-liquide. Elle montre l'apparition des facettes $\{111\}$ formant un sillon au niveau du joint de grains 4.23 et la formation d'un grain en position maclée à ce niveau (Figure 4.22).

Ces résultats confirment tout d'abord que l'interface solide-liquide dans le silicium peut être facettée, et que les facettes forment un sillon à la ligne triple grain-grain-liquide au niveau du joint de grains. Dans notre modèle nous avons considéré cela comme une condition nécessaire pour l'apparition d'une macle qui ne peut germer que sur une facette $[111]$ et à la ligne triple ces conditions ne sont vérifiées que au niveau du sillon qui est formé par des facettes $\{111\}$.

Etant donné le gradient appliqué pour ces expériences (16 K.cm^{-1}) et la profondeur du sillon observé sur l'interface, on peut constater que la surfusion ne dépasse pas $0,2 \text{ K}$ ce qui est inférieur aux 4 K de la surfusion considérée pour avoir une croissance facettée au germination bidimensionnelle.

Analyse de la morphologie de l'interface solide-liquide dans le silicium Polycristallin

[Katz 1997] Katz [Katz 1997] a également étudié la structure de grains dans le silicium polycristallin élaboré par la méthode de préformage EFG (Edg defined Film Growth) en cherchant à trouver la relation entre la morphologie de l'interface solide-liquide et l'orientation du joint de grains. Il a utilisé la méthode de la gravure chimique sélective pour étudier la morphologie des grains et des joints, et la diffraction de rayon X pour déterminer les paramètres cristallographiques des joints de grains.

Les résultats obtenus montrent que l'interface solide-liquide est facettée à l'intersection du joint de grains avec le liquide où il y a formation d'un sillon à la ligne triple grain-grain-liquide et que le joint de grains change d'orientation périodiquement ce qui donne un joint

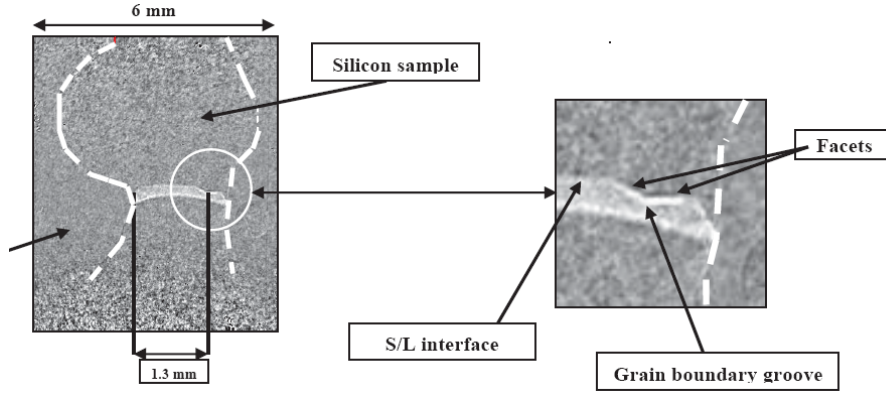


FIGURE 4.23.: Radiographie en croissance d'un sillon formé par des facettes pour un échantillon de silicium métallurgique amélioré UMG dans un gradient de température appliqué de $16K.cm^{-1}$ avec une vitesse de refroidissement de $0,4K.min^{-1}$. Le sillon est situé à 1,3mm du côté gauche de l'échantillon [Tandjaoui2012]

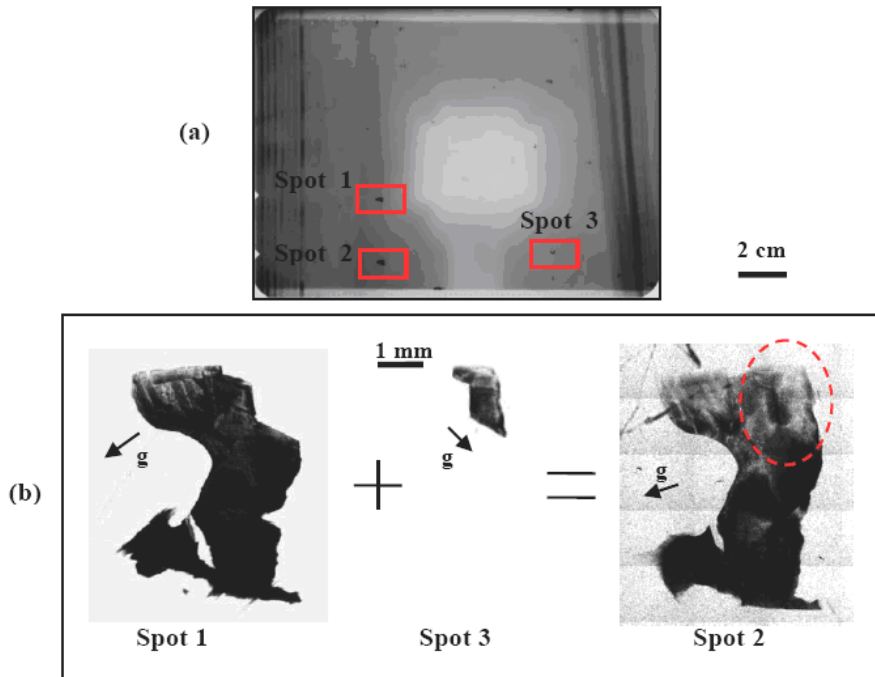


FIGURE 4.24.: Résultats de topographie aux rayons X d'un UMG-Si. L'échantillon se solidifie sous un gradient de température $G = 16K.cm^{-1}$.
Gauche : Film topographique à l'instant t_0 et la position des points (1-3)
Droite : Trois tâches de diffraction à l'instant $t_0 + 15min$. Spot3 correspond à la germination de la macle manquante sur Spot1 par rapport à Spot2[Tandjaoui2012].

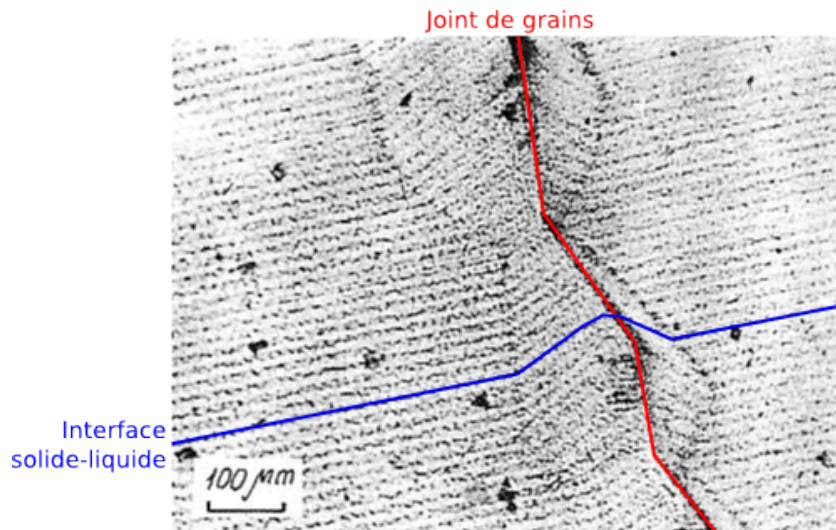


FIGURE 4.25.: Analyse par attaque chimique de l'interface solide-liquide le long d'un joint facetté montrant les variations périodiques de la morphologie d'interface au niveau du joint de grains [Katz 1997]

de grains en zigzag. Comme dans le cas de la figure 4.23, nous constatons que les angles de déviation sont égaux, ce qui est en accord avec l'hypothèse de changement périodique de facette considéré par notre modèle. L'intérêt supplémentaire de cette expérience est que la figure fait apparaître les facettes qui sont bien de la famille $\{111\}$.

Nous constatons que la taille des facettes change, ce qui signifie que la surfusion évolue. En considérant un gradient typique en EFG de $200K.cm^{-1}$, on obtient une surfusion qui varie entre 1 et 2K, ces fluctuations peuvent être dues au fait que la présence des facettes perturbe le champ de température au niveau de l'interface solide-liquide (Figure 4.25).

Conclusion

La modélisation et la simulation 2D de la structure de grains dans un lingot de silicium photovoltaïque a permis d'apporter des réponses à certaines interrogations sur la morphologie de l'interface solide-liquide, l'évolution de la microstructure de grains et l'influence de certains paramètres sur cette structure. L'analyse des résultats de simulations amène à conclure sur l'effet de la vitesse de la croissance et la forme de l'interface sur la sélection des grains durant la croissance. Il ressort que pour de fortes vitesses de croissance (croissance facettée), la sélection des grains est plus lente, contrairement aux faibles vitesses (croissance rugueuse).

Un résultat original du modèle est que la courbure de l'interface solide-liquide influence la cinétique de la sélection différemment dans les procédés de solidification à grande vitesse ou à faible vitesse. En effet, pour des croissances facettées (grande vitesse) la sélection est accélérée avec la courbure et l'inverse pour la croissance rugueuse (faible vitesse).

Une étude paramétrique a été réalisée à l'aide de ce modèle, 3 paramètres affectant la structure des grains ont été étudiés :

- le taux de germination : nous avons constaté que la cinétique de la sélection est proportionnelle au taux de germination jusqu'à la dernière étape de la sélection où le système atteint son état stable et cela pour le même nombre de grains finaux et donc la germination initiale n'influe pas sur le nombre final des grains.

- le maclage : le phénomène de maclage vient modifier la structure proportionnellement à la probabilité de maclage, en effet à une probabilité donnée correspond une vitesse d'apparition de macle, le nombre de grains décroît jusqu'à atteindre un équilibre entre la vitesse de sélection des grains (responsable de la disparition de grains) et la vitesse de maclage (responsable de l'apparition des germes maclés).

Les résultats obtenus permettent d'expliquer certains phénomènes observés lors des expériences de solidifications du silicium menées pour étudier sa structure. Des confirmations de notre modèle ont été apportées par des résultats expérimentaux récents.

Il reste nécessaire d'effectuer des études expérimentales ciblées pour valider nos conclusions et pouvoir passer à une modélisation 3D.

Conclusions générales

Ce travail sur l'origine de la microstructure de grains du silicium photovoltaïque a commencé par une étude bibliographique qui a confirmé que les grains, les macles, les joints de grains dans le silicium photovoltaïque sont des paramètres importants pour les propriétés du produit final. Elle nous a permis de tirer certaines conclusions :

- la microstructure de grains dans le silicium photovoltaïque a été souvent décrite, mais son origine est mal connue,
- l'impact des différents paramètres du procédé, vitesse, gradient de température, composition chimique, sur la structure et par conséquent sur le rendement n'a été étudié que qualitativement,
- la morphologie de l'interface solide-liquide (rugueuse, facettée) et sa cinétique ont été beaucoup étudiées, mais le lien avec la microstructure de grains n'a pas été établi.
- le phénomène de maclage a été identifié comme important, à l'origine de 50% des joints de grains dans certains cas, mais le mécanisme n'est pas connu dans le Si multi-cristallin.

Cette recherche bibliographique a donc permis d'identifier les principaux phénomènes physico-chimiques intervenant au cours de la croissance du silicium multi-cristallin. Ces mécanismes de base ne sont pas indépendants, ils interagissent afin de donner la structure finale dans le lingot. Ils interagissent également de manière complexe avec les dislocations, à travers les facettes, les macles et l'énergie totale du matériau.

A partir de ce constat, l'objectif de ce travail de thèse s'est orienté vers l'étude des mécanismes à l'origine de la microstructure de grains du Si multi-cristallin, en se limitant aux conditions de croissance des lingots industriels dans le cas d'un matériau exempt d'impuretés.

Dans une première étape, nous avons développé des modèles prédictifs quantitatifs de la structure des grains dans le silicium multi-cristallin en nous basant sur la description de la morphologie de l'interface solide-liquide au niveau du sillon situé à la ligne triple grain-grain-liquide. Nous avons déterminé les conditions cristallographiques et énergétiques nécessaires à l'apparition d'une facette $\{111\}$ à la ligne triple. A partir de là, trois types de morphologies du sillon ont été mises en évidence: facettée, rugueuse et mixte (facettée-rugueuse). Cela nous a permis de tracer des abaques donnant la proportion d'interface solide-liquide facettée en fonction des paramètres du procédé de croissance. Deux approches ont été développées :

- Modèle énergétique basé sur l'équilibre des énergies à la ligne triple.
- Modèle cinétique basé sur la description du joint de grains (paramètres cristallographiques) en fonction de la cinétique des grains adjacents, leur orientation cristallographique et leur direction de la croissance.

Les lois géométriques de croissance des joints de grains ont alors été obtenues dans chaque cas. Un résultat original de ce travail a consisté à expliquer le mécanisme de maclage dans le Si multi-cristallin. A la suite des travaux de Voronkov et Hurle, nous avons établi une théorie de génération des macles basée sur le bilan des énergies ce qui nous a permis de calculer la probabilité d'apparition d'un germe maculé sur une facette $\{111\}$.

La deuxième partie de ce travail, en se basant sur le modèle cinétique, a été de développer un outil numérique de simulation de la croissance des grains bi-dimensionnel, "MiMSiS", en tenant compte de la germination aléatoire, de la sélection des grains, des facettes et des macles.

La méthode consiste à traiter chaque mécanisme comme étant un événement numérique pouvant transformer la topologie des grains et des joints de grains. Ces transformations, qui sont des évolutions géométriques de la structure, sont traitées en amont de la phase de maillage. Il s'agit en fait de construire et/ou de supprimer des grains ou des joints de grains en fonction des paramètres locaux. Cette méthode est considérée comme un premier essai de calcul de la structure de grains faisant le lien entre la morphologie de l'interface solide-liquide et la structure des joints de grains (paramètres cristallographique, orientation, cinétique..) et destiné aux systèmes facettés comme le silicium multicristallin.

Les résultats de simulation bidimensionnelle ont montré que la vitesse de croissance et la forme de l'interface influent sur la cinétique de la sélection des grains et donc sur la distribution de la taille des grains. Le modèle a permis de quantifier l'effet de certains paramètres clé de la croissance comme le taux de germination et la probabilité de maclage sur la structure de grains. Ce modèle a également pu expliquer certains phénomènes observés expérimentalement, pour la première fois. Par ailleurs, des résultats expérimentaux ont confirmé certaines hypothèses considérées dans l'établissement du modèle.

Perspectives

Ce travail effectué sur la microstructure peut être considéré comme un premier pas vers la modélisation tridimensionnelle de la microstructure des grains dans le cas de la croissance facettée du silicium multi-cristallin. A partir de là, nous pouvons proposer des améliorations possibles et définir des voies de progression dans l'objectif d'arriver à modéliser la microstructure dans le silicium multicristallin :

- Pour la théorie : Le passage en 3D nécessitera de développer des modèles de comportement des lignes triples grain-grain-grain. En effet, si l'évolution des joints de grains a pu être décrite dans le cadre de ce travail, celle des lignes triples n'en découle pas automatiquement. Par ailleurs, actuellement la germination est une distribution régulière des germes initiaux qui ne dépend que de la surface du creuset. Cette étape pourrait être mieux décrite par un modèle de germination en fonction de la surfusion locale.
- Pour la simulation numérique 2D :
 - dans notre modèle nous avons identifié trois cas possibles pour la morphologie d'interface à la ligne triple : rugueuse, facettée ou mixte (facettée-rugueuse). Ce dernier cas n'est pas encore implémenté dans le code.
 - La germination sur les parois latérales du creuset n'est pas prise en compte dans le sens où nous nous sommes intéressés à la croissance des germes initiaux distribués sur le fond du creuset mais elle peut être envisageable.
 - Un couplage complet entre le calcul du champ de température local et la transformation géométrique de la microstructure des grains s'impose pour tendre vers une modélisation quantitative de la microstructure de grains. En effet, dans le modèle actuel le calcul du champ de température modifie la structure de grains mais pas le contraire. Or nous avons vu que, pour expliquer le phénomène expérimental de zig-zag, l'influence de la forme du sillon sur le champ de température local doit être considérée.
- Sur le plan expérimental : La validation de notre modèle 2D ainsi que la vérification de nos hypothèses nécessitent différentes investigations :
 - Pour une première validation, nous proposons de réaliser des expériences sur la solidification de tirage de rubans car la faible épaisseur de l'échantillon permet de l'assimiler à un cas 2D, compatible avec la configuration choisie dans nos simulations.
 - Un marquage Peltier doit être réalisé pour confirmer les trois morphologies de sillon possibles, en lien avec la vitesse de croissance.
 - Une identification des orientations $\{111\}$ au niveau de la ligne triple dans le cas d'un sillon facetté ou un joint maclé peut apporter des confirmations importantes sur l'hypothèse du modèle, les techniques de diffraction par rayon $-X$ sont efficaces pour ce type d'analyses ou éventuellement les techniques EBSD.
 - Pour vérifier les résultats obtenus, une étude statistique sur la distribution de la taille des grains durant la croissance et en fonction des paramètres du procédé (vitesse de croissance, gradient de température) doit être réalisée. Pour cela nous proposons la méthode suivante : polissage, attaque chimique, et réalisation d'une cartographie des grains assistée par ordinateur. Des logiciels de traitement d'image peuvent être proposés (Matlab, imagG).

- Pour la simulation numérique 3D : évoluer vers la modélisation 3D est une suite logique de ce travail, il permettrait de mieux prendre en compte tous les phénomènes identifiés dont surtout l'orientation cristallographique des grains, et de s'approcher d'avantage de la réalité, mais aussi évoluer vers un problème plus complexe à la fois sur le plan théorique et numérique. L'analyse de ce problème mène aux interrogations suivantes :

- Identifier les facettes $\{111\}$ qui peuvent se développer à la ligne triple en fonction de la direction de la croissance et de l'orientation cristallographique de chaque grain.
- Introduire la rotation des joints de grains après maclage.
- Maintenant que le joint de grains n'est plus une droite mais une surface fermée, prendre en compte le changement du type de joint, de rugueux à facetté ou à mixte.

Pour simplifier le passage au modèle 3D, et accéder à la structure du joint de grains, on peut proposer la technique de la reconstruction 3D des grains à partir d'un lingot découpé en wafers tout en connaissant les conditions de son élaboration. Cela permettrait de suivre toute l'histoire d'un grain, de son apparition à sa disparition, et de comparer aux résultats numériques.

Enfin, nous pensons, d'après les résultats de notre étude, qu'une modélisation 3D de la microstructure de grains du Si multi-cristallin, à partir des conditions de croissance, est un objectif réaliste, du moins pour un matériau pur. Cependant il reste un travail considérable à accomplir à cet effet, tant sur le plan théorique, expérimental et numérique.

Bibliographie

- [Abe 1974] Abe T., J. Crystal Growth 24/25 (1974) 463-467.
- [Anderhuber 1995]
- [Antipova 1989] Antipova T.I., Artem'ev A.V., Matveeva L.A., Polyak L.E., Fionova L.K., Izv. Akad. Nauk SSSR- Neorg. Mat. 25 (1989) 1765-1770 (Eng. Trans. : pp. 1497-1501).
- [Abrosimov 1985] Abrosimov N.V., Erofeeva S.A., Tatarchenko V.A., Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 49 (1985) 2361-2363
- [Abrosimov 1987] Abrosimov N.V., Bazhenov A.V., Tatarchenko V.A., J. Crystal Growth 82 (1987) 203-208.
- [Abrosimov 1988] Abrosimov N.V., Bazhenov A.V., Epel'baum B.M., Izv. Akad. Nauk SSSR- Ser. Fiz. 52 (1988) 1932-1936 (Eng. trans. pp. 54-57).
- [Apel 1999] Apel M., Steinbach I., Solid State Phenomena 67-68 (1999) 453-458.
- [Artemyev 1990] Artemyev A.V., Polyak L.E., Fionova L.K., Coll. Phys. 51 (1990) C1/71-C1/76.
- [Artem'ev 1988] Artem'ev A.V., Gorelik S.S., Evtodii B.N., Il'yashchuk Y.M., Kats E.A., Polyak L.E., Fedotov A.K., Fionova L.K., Izv. Akad. Nauk SSSR- Ser. Fiz. 52 (1988) 1951-1958 (Eng. trans. pp. 71-76)
- [Atwater 1988] Atwater H.A., Thompson C.V., Smith H.I., J. Mater. Res. 3 (1988)
- [Bartlett et autres 2009] Bartlett et autres - 2009
- [Bradford2008] Mehta, S. ; Bradford, T. ; (January 2009). PV Technology, Production, and Cost, 2009 Forecast : The Anatomy of a Shakeout. Greentech Media, Inc., and the Prometheus Institute.
- [Beatty 2000] Beatty K.M., Jackson K. A., J. Crystal Growth 211 (2000) 13-17.
- [Beaudhuin 2009] thèse2009,étude expérimentales et numérique de la précipitation d'impuretés et de la formation des grains dans le silicium
- [Bernneman 1988] Bernneman - 1988
- [Billig 1954] Billig E., J. Inst. Metals 83 (1954-55) 53-56.
- [Billig 1955] Billig E., Proc. Royal Soc. A229 (1955) 346-363.
- [Billig 1957] Billig E., Holmes P.J., Acta Met. 5 (1957) 53-54.
- [Bloomberg JPMorgan ... 2011] Bloomberg New Energy Finance, JPMorgan Chase, Stifel Nicolaus, Simmons - 2011
- [Bolling 1956] Bolling G.F., Tiller W.A., Rutter J.W., Can. J. Phys. 34 (1956) 234-240.

- [Bolling 1960] Bolling - 1960
- [Bolling 1961] Bolling G.F., Tiller W.A., in "Thermodynamics in Physical Metallurgy", Amer. Soc. Metals Monograph, Cleveland (1950) ; cited in [Faust 1962]
- [Booker 1966] Booker G.R., Joyce B.A., Phil. Mag. 14 (1966) 301-315.
- [Borle 1972] Borle W.N., Tata S., Chatterjee S.N., Agarwal S.K., Indian J. Pure Appl. Phys. 10 (1972) 315-317.
- [Borle1973] Borle W.N., Scripta Met. 7 (1973) 267-270 and 687-692.
- [Bradford 2008] Bradford - 2008
- [Bristowe 1999] Bristowe - 1999
- [Brandes 1998] Brandes E.A., Brook G.B. Edrs. « Smithells Metals reference Book » Butterworth-Heinemann, Oxford, 7th Edition, (1998) ISBN 0 7506 3624 6
- [Brandon 1966] Brandon D.G., Acta Met. 14 (1966) 1479-1484.
- [Brenneman 1988] Brenneman R.K., Tomlinson T.A., Proc. 19th PV Specialist Conf., IEEE 0160-8371/88/0000-1395 (1988) 1395-1399.
- [Brice 1970] Brice J.C., J. Crystal Growth 6 (1970) 205-206.
- [Bristowe 1999] Bristowe P.D., in "Properties of Crystalline Si", Hull R. (Ed.), EMIS (1999) 299-308.
- [Burton 1951] Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C., Phil. Trans. Roy. Soc. A243 (1951) 299-358.
- [Brözsönyi 2001] T. Brözsönyi - 2001
- [Buzynin 1988] Buzynin A.N., Antonov V.A., Osiko V.V., Tatarintsev M. Izv. Akad. Nauk SSSR-Ser. Fiz. 52 (1988) 1889-1895 (English Trans. : pp. 16-21)
- [Cavalcoli 1995] Cavalcoli D., Cavallini A., Capperdoni C., Palmeri D., Martinelli G. Semicond. Sci. Technol. 10 (1995) 660-665.
- [Chen 1990] Chen T.P., Guo Y.D., Huang T.S., Chen L.J., J. Crystal Growth 103 (1990) 243-250.
- [Chen 2008] Chen X.J., Nakano S., Liu L.J., Kakimoto K., J. Crystal Growth 310 (2008) 4330-4335.
- [Ciszek 1971] Ciszek T.F., J. Crystal Growth (1971) 263-268.
- [Ciszek 1979] Ciszek T.F., Schwuttke G.H., Yang K.H., J. Crystal Growth 46 (1979) 527-533.
- [Ciszek 1993] Ciszek T.F., Wang T.H., Burrows R.W., Wu X., Alleman J., Bekkedahl T., Tsuo Y.S., Proc. 23rd PV Specialist Conf., Louisville KY, IEEE 0-7803-1220-1 (1993) 101-105.
- [Csepregi 1978] Csepregi L., Kennedy E.F., Mayer J.W., Sigmon T.W., J. Appl. Phys. 49 (1978) 3906-3911.
- [Delannoy 2005] Delannoy Y., Barvinschi F., Duffar T., J. Crystal Growth 303 (2007) 170-174.
- [Delannoy 2007] Delannoy Y., Barvinschi F., Duffar T., J. Crystal Growth 303 (2007) 170-174.
- [Dikhoff 1960] Dikhoff - 1960
- [Drosd 1982] Drosd R., Washburn J., J. appl. Phys. 53 (1982) 397-403.

- [Dubois 2007] Dubois S., PhD-Thesis, Univ. Paul cézanne-Marseille III (2007) in French.
- [Duffar 2009] Comprehensive review on the grain and twin structure of bulk photovoltaic
- [Duffar 2010] :T.Duffar and A.Nadri Scripta Materialia, Volume 62, Issue 12, June 2010, Pages 955-960.
- [Duterail] Duterail
- [EPIA] European Photovoltaic Industry Association (EPIA) and Greenpeace (2011). Solar Generation Solar Photovoltaic Electricity Empowering the World 2011. <http://www.epia.org/publications/epia-publications/solar-generation-6.html>. Accessed May 31, 2011.
- [ENR] <http://www.enr.fr>
- [Edwards 1960] Edwards W.D., Can. J. Phys. 38 (1960) 439-443.
- [Faust 1962] Faust J.W., John H.F. J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1119-1122.
- [Flux-Exper]
- [Franke1988] Franke D., Rettelbach T., Pezzolla F., Liebermann J., Apel M., 2nd Word Conf. Exh. PV Solar Energ. Conv., vienna (1998) 112-115.
- [Fujiwara 2006] Fujiwara K., Pan W., Usami N., Sawada K., Tokairin M., Nose Y., Nomura A., Shishido T., Nakajima K. Acta Mat. 54 (2006) 3191-3197.
- [Fujiwara 2006-2] Fujiwara K., Pan W., Sawada K., Tokairin M., Usami N., Nose Y., Nomura A., Shishido T., Nakajima K. J. Crystal Growth 292 (2006) 282-285.
- [Fujiwara 2007] Fujiwara K., Maeda K., Usami N., Sazaki G., Nose Y., Nakajima K., Scripta Mat. 57 (2007) 81-84.
- [Fujiwara 2008] Fujiwara K., Maeda K., Usami N., Sazaki G., Nose Y., Nomura A., Shishido T., Nakajima K., Acta Mat. 56 (2008) 2663-2668.
- [Gallien] B. Gallien, Th. Duffar, S. Lay, F. Robaut Journal of Crystal Growth, 2011, 318, 208-211.
- [Gandin 1994] C.A. Gandin - 1994 :
- [Gandin 1995] Gandin - 1995
- [Garone 1976] Garone L.C., Hari Rao C.V., Morrison A.D., Surek T., Ravi K.V., Appl. Phys. Letters 29 (1976) 511-513.
- [Gosh 1980] Gosh A. K., Fishman C., Feng T., J. Appl. Phys. 51 (1980) 446-454.
- [Gottstein 1992] G. Gottstein and L.S. Shvindlerman, Scripta Metallurgica, 27 (1992)
- [Grabmaier 1990] Grabmaier J.G., Falckenberg R., J. Crystal Growth 104 (1990) 191-199.
- [J.-F. Guillemoles] J.-F. Guillemoles

- [Hamet 1989] Hamet J.F., Abdelaoui R., Nouet G., Allais G., Mat. Sci. Eng. B4 (1989) 143-145.
- [Hamilton 1960] Hamilton D.R., Seidensticker R.G., J. Appl. Phys. 31 (1960) 1165-1168.
- [Hamilton 1963] Hamilton D.R., Seidensticker R.G., J. Appl. Phys. 34 (1963) 1450-1460.
- [Hässler 1998] Hässler C., Koch W., Krumbe W., Thurm S., Müller A., Schwirtlich A. in Proc. 2nd World Conf. Exh. Photovoltaic Solar Energ. Conv. Vienna (1998) 1886-1889.
- [Hemlreich 1980] Helmreich D., Ast G. Proc. Electrochemical Soc. 80-5 (1980) 233-241.
- [Hibiya 2008] Hibiya T., Fukuyama H., Tsukada T., Watanabe M. Chapter 4 in "Crystal Growth Technologies" Scheel H.J., Capper P., Eds., Wiley (2008) ISBN 978-3-527-31762-2.
- [Hoshikawa 2007] Hoshikawa M., Taishi T., Huang X., Uda S., Yamatani M., Shirasawa K., Hoshikawa K., J. Crystal Growth 307 (2007) 466-471.
- [Hunt 1984] [Hunt 1984] Hunt J.D., Materials Science and Engineering 65 (1984) 75-83.
- [Hurle 1961] Hurle D.T.J., Jones O., Mullins J.B., Solid State Electron. 3 (1961) 317-320
- [Hurle 1995] Hurle D.T.J., J. Cryst. Growth 147 (1995) 239-250.
- [Iwatta] Iwatta
- [Jackson] Jackson K.A., J. Crystal Growth 264 (2004) 519-529.
- [Katz 1997] Katz E.A., Polyak L.E., J. Crystal Growth 172 (1997) 115-119.
- [Kazmerski 1982] Kazmerski L.L., J. Vac. Sci. technol. 20 (1982) 423-429.
- [Khattak 1995] Khattak C.P., Schmid F., Cudzinovic M., Symko M., Sopori B.L., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 378 (1995) 767-776.
- [King 2007] A. H. King - 2007
- [Kitamura 2005] Kitamura M., Usami N., Sugawara T., Kutsukake K., Fujiwara K., Nose Y., Shishido T., Nakajima K., J. Crystal Growth 280 (2005) 419-424.
- [Koh 1995] Koh H.J., Choi M.H., Park I.S., Fukuda T., Cryst. Res. Technol., 30 (1995) 397-403.
- [Kohyama 1986] Kohyama M., Yamamoto R., Doyama M., Phys. Stat. Sol. (b) 138 (1986) 387-397
- [Komninou 1982] Komninou F., Karakostas T., Bleris G.L., Economou N.A., J. de Phys. 43 (1982) C1/9-C1/14.
- [Komninou 1991] Ph. Komninou - 1991
- [Kurz 1998] Kurz W., Fischer D.J., "Fundamentals of Solidification", 4th Edition, Trans Tech Publication (1998) ISBN 0-87849-804-4.
- [Leipold 1977] Leipold M.H., De Angelis R.J. Proc. Photovoltaic energy Conf., Luxembourg (1977) 872-881.

- [Lissalde 2007] Lissalde F., Einhaus R., Kraiem J., Debusse B., 22nd Europ. PV Solar Energy Conf., 3-7 September 2007, Milano (2007) 948-951.
- [Liu 2008] Liu L., Nakano S., Kakimoto K., J. Crystal Growth 310 (2008) 2192-2197
- [Limanov 1983] Limanov A.B., Givargizov E.I., Materials Letters 2 (1983) 93-96.
- [Lyubalin 1981] Lyubalin M.D., Sov. Phys. Crystallog. 26 (1981) 239-241 (trans from Kristallografiya 26 (1981) 417-421).
- [M'Hamdi 2007] M'Hamdi M., 22nd Europ. PV Solar Energy Conf., Milano (2007) 1171-1174.
- [Mangelinck Noël 2007] Mangelinck-Noël N., Duffar T., Trans. Indian Inst. Met. 60 (2007) 93-97
- [Mangelinck Noel Duffar 2008] Mangelinck-Noel N., Duffar T., J. Crystal Growth 311 (2008) 20-25.
- [Metha 2011] PV News Annual Data Collection Results : 2010 Cell, Module Production Explodes Past 20 GW
- [Metha 2009] Mehta, S. ; Bradford, T. ; (2009). PV Technology, Production, and Cost, 2009 Forecast : The Anatomy of a Shake-out. Prometheus Institute and Greentech Media.
- [Mil'vidskii 1963] Mil'vidskii M.G., Berkova A.V. Sov. Phys. Solid State 5 (1963) 374-377 (trans. from Fiz. Tverd. Tela 5 (1963) 513-517).
- [Miller 2011] Journal of CrystalGrowth325(2011)101–103
- [Mitric 2006] A.Mitric PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble (2006)
- [Miyahara 2005] Miyahara H., Nara S., Okugawa M., Ogi K., Materials Trans. 5 (2005) 935-943.
- [Miyazawa 2008] Miyazawa H., Liu L., Kakimoto K., J. Crystal Growth 310 (2008) 1142-1147.
- [Mullins 1975] WW. J Appl Phys 1957;28 :333.
- [Nouri 2010] :CSSC4 oct27-29-2010 Taipei,Taiwan,R.O.C, influence of traveling magnetic field on the crystallisation of multicrystalline Silicon.
- [NREL2010] [http ://www.nrel.gov/analysis/pdfs/46025.pdf](http://www.nrel.gov/analysis/pdfs/46025.pdf),National Renewable Energy Laboratory of the U.S. Department of Energy,
- [Obretenov 1989] Obretenov W., Kashchiev D., Bostanov V., J. Crystal Growth 96 (1989) 843-848.
- [Otsuki 2001] Otsuki A., Acta mater. 49 (2001) 1737-1745.
- [Photowatt] Photowatt International SA
- [Palais 2004] Palais O., Hidalgo P., Defect and diffusion Forum 230-232 (2004) 125-133. [Pohl 2010] Pohl J., Müller M., Seidl A., Albe K., J. Crystal Growth, t. b. published, 16th Amer. Conf. Crystal Growth, Lake Geneva, August 2009.

- [Pohl 2010] Pohl J., Müller M., Seidl A., Albe K., J. Crystal Growth, t. b. published, 16th Amer. Conf. Crystal Growth, Lake Geneva, August 2009.
- [Priester 2006] L. Priester - les joints de grains de la théorie à l'ingénierie 2006
- [Rai-Choudhury 1971] Rai-Choudhury P., J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 1183-1189.
- [Ravi 1977] Ravi K.V., J. Crystal Growth 39 (1977) 1-16.
- [Repins 2008] Repins - 2008
- [Schätzle 1993] Schätzle P., Zöllner T., Schindler R., Eyer A. 23rd PV Specialist Conf., Louisville KY, IEEE 0-7803-1220-1 (1993) 78-82.
- [Schippereit 1961] Schippereit - 1961
- [Seifert et al] Seifert et al
- [Sens 1988] Sens H., PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble (1988)
- [Solar Generation V - 2008] Solar Generation V - 2008
- [Steinbach 1995] Steinbach I., Pezzolla F., Prieler R., 7th MCWASP proc., Cross M. and Campbell J., The 3M Soc. (1995) 695-703.
- [Stokkan 2007] Stokkan G., Olsen E., Proc. 22nd Europ. PV Solar Energy Conf., 3-7 September 2007, Milano (2007) 1389-1393.
- [Stokkan 2010] Stokkan G., Acta Mat. 58 (2010) 3223-3229.
- [Surek 1977] Surek T., Hari Rao C.B., Swartz J.C., Garone L.C., J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 112-123.
- [Tandjaoui 2012] Amina TANDJAOUIa,b, Nathalie MANGELINCK-NOEL a, b, Guillaume REINHARTa, b, Bernard BILLIAa, b, Xavier GUICHARDc, Maclage et compétition de grains dans le silicium multi-cristallin durant la solidification.
- [Usami 2007] Usami N., Kutsukake K., Fujiwara K., Nakajima K., Proc. 22nd Europ. PV Solar Energy Conf., Milano (2007) 1104-1105.
- [Usami 2009] Usami N., H. Wang, Fujiwara K., Kutsukake K., Nakajima K., Proc. 3rd Int. Workshop Cryst. Si Solar Cells, Trondheim, 3-5 June 2009.
- [Vernon-Parry 2005] Vernon-Parry K.D., Davies G., Galloway S. Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) 171-174.
- [Voigt 1988] Voigt A., Wolf E., Strunk H.P., Mat. Sci. Eng. B54 (1998) 202-206
- [Voronkov 1973] Voronkov V. V., Sov. Phys. Crystallog. 17 (1973) 807-813 (trans from Kristallografiya 17 (1972) 909-917).
- [Voronkov 1975] Voronkov V.V., Soviet Phys. Crystallog. 19 (1975) 573-577 (trans from Kristallografiya 19 (1974) 922-929).
- [Voronkov 1978] Voronkov V. V., Sov. Phys. Crystallog. 23 (1976) 137-141 (trans from Kristallografiya 23 (1978) 249-256).

Bibliographie

- [Wawer 1997] Wawer P, Irmscher S., Wagemann H.G., Proc. 26th IEEE PV Specialist Conf., Anaheim Ca, IEEE Publ. (1997) 127-130.
- [Weinstein 2004-1] Weinstein O., Brandon S., J. Crystal Growth 268 (2004) 299-319. [Weinstein 2004-2] Weinstein O., Brandon S., J. Crystal Growth 270 (2004) 232-249.
- [Weinstein 2004-2] [Weinstein 2004-2] Weinstein O., Brandon S., J. Crystal Growth 270 (2004) 232-249.
- [Weinstein 2005] Weinstein O., Brandon S., J. Crystal Growth 284 (2005) 235-253.
- [Werner 2003] Werner M., Scheerschmidt K., Pippel E., Funke C., Möller H.J., Inst. Phys. Conf. Ser. 180 (2003) 65-68.
- [Winegarner & Johnson 2006] Winegarner & Johnson - 2006
- [Wu 2008] Wu B., Stoddard N., Ma R., Clark R., J. Crystal Growth 310 (2008) 2178-2184.
- [Zhao 2011] B. Zhao , G. Gottstein , L.S. Shvindlerman, Acta Materialia 59 (2011) 3510–3518
- [photovoltaique.info] [[http ://www.photovoltaique.info](http://www.photovoltaique.info)]

Annexes

A. Energies de surface et de joints de grains

Surface energy of Solid-Vapour plane surfaces $\{111\}$ 1.15 $J.m^{-2}$ [Nagashio 2005] ; 1.23 $J.m^{-2}$ [Jaccodine 1963] ; 0.964 $J.m^{-2}$ [Hurle 1995].

$\{110\}$ 1.41 $J.m^{-2}$ [Nagashio 2005] ; 1.51 $J.m^{-2}$ [Jaccodine 1963]

$\{100\}$ 1.99 $J.m^{-2}$ [Nagashio 2005] ; 2.13 $J.m^{-2}$ [Jaccodine 1963] Mean value 1.08 $J.m^{-2}$ [Hurle 1995]. Step energy : 0.665 $J.m^{-1}$ [Hurle 1995].

Solid-Liquid surface energy 0.32 $J.m^{-2}$ with no more than 15% anisotropy, $\{111\} < \{110\} < \{100\}$ [Sens 1988]

0.273 $J.m^{-2}$ and for $\{111\}$ 0.257 $J.m^{-2}$ [Hurle 1995].

Step energy : 0.087 $J.m^{-1}$ [Hurle 1995].

Liquid-Vapour surface energy 0.865 $J.m^{-2}$ [Brandes 1998]. 0.764 $J.m^{-2}$ [Lu 2006], 0.740 $J.m^{-2}$ [Hibiya 2008].

Surface energy of stacking faults and twins Twin $\Sigma 3$ (stacking Fault) : 0.030 $J.m^{-2}$ [Artemyev 1990] ; 0.055 $J.m^{-2}$ [Antipova 1989].

Theoretical calculations give 0.026 to 0.077 $J.m^{-2}$ and experiments 0.060 $J.m^{-2}$ [Bristowe 1999].

$\Sigma 3$ is crystalline [Wang 2009]. Twin $\Sigma 9$: 0.64 $J.m^{-2}$ [Artemyev 1990] ; 0.6 $J.m^{-2}$ [Abrosimov 1987].

[Artemyev 1990] calculated values for other twins ($\Sigma 5$, $\Sigma 11$, $\Sigma 13$. . .) and [Kohyama 1986] for various rotations around the $<110>$ axis (Figure A.1). Of course the energy depends if the reconstruction of the dangling bonds is taken into account or not. $\Sigma 9$ is crystalline [Wang 2009].

Twin $\Sigma 27$ is high energy, incoherent ? [Wang 2009].

Twin $\Sigma 5$ disappear on $\Sigma 3$: very few, not important [Kutsukake 2008]

This was measured also, as function of misorientation to (001), by [Otsuki 2001].

Surface energy of subgrain and grain boundaries [Bristowe 1999] in a review of molecular dynamics and quantum mechanics simulations, gives 1.3 $J.m^{-2}$ for grain boundaries, with an amorphous layer, 0.25 nm thick, between grains. In fact only the GB with very low energy ($\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 5$. . .) are crystalline, all others have an amorphous layer.

[Kitamura 2005] considers that energy of a subgrain, misoriented by $\Delta\theta$ from a perfect CSL twin, is linked to the distance D between dislocations in the subgrain (bond reconstruction is neglected, b is Burger's vector) and :

$$D = \frac{b}{2 \sin \left(\frac{\Delta\theta}{2} \right)}$$

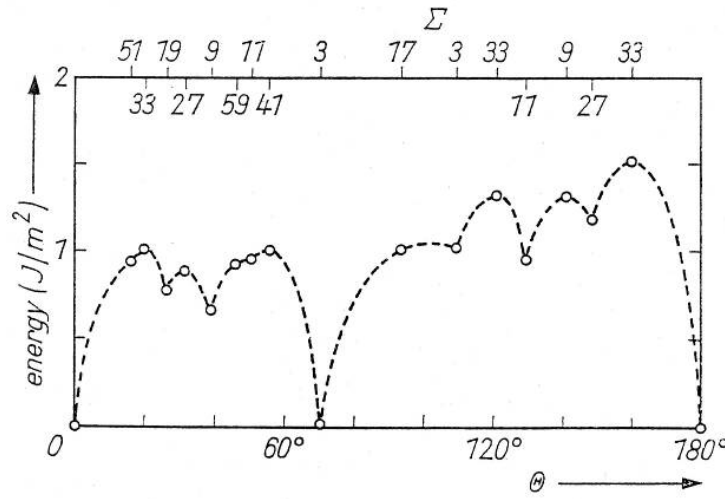


FIGURE A.1.: Energy of tilt-boundaries as function of the tilting angle around the $\langle 011 \rangle$ direction [Kohyama 1986]

[Dechamps 1987] considers that the maximum tilt angle, above which a crystalline GB loses his CSL properties (structure, energy, diffusion...) varies as :

$$\Delta\theta = 15^\circ \Sigma^{-2/3}$$

B. Modèle de coïncidence des noeuds du réseau (ou modèle CSL "Coincidence-Site Lattice ")

B.1. Modèle 2D

Nous pouvons considérer 2 réseaux interpénétrés (nommés réseau 1 et réseau 2). On dénie le réseau 1 comme étant un réseau xe et le réseau 2 admettant des déplacements géométriques tel que des translations, rotations... Suivant l'orientation et la position du réseau 2 il peut y avoir un point qui coïncide avec un point du réseau 1. Ce point est déterminé comme " site de coïncidence d'un noeud ". Les atomes positionnés à ce niveau sont dans des positions ne subissant pas de contraintes que ce soit dans le réseau 1 ou dans le réseau 2.

Dans le cas où nous avons 2 réseaux identiques, nous pouvons xer un point de coïncidence comme référence pour notre système de coordonnées. Le réseau 2 subi une rotation d'un angle θ autour de l'origine. En se positionnant à des angles de rotations supérieurs à 45° et inférieur à 90° nous obtenons tous les motifs possibles (Figure B.1).

Une mesure du CSL est donnée par la surface unitaire d'une cellule. Lorsqu'on considère un point proche de l'origine, il faut s'assurer que ses coordonnées ne contiennent pas de facteurs communs, puisque cela signierai qu'une fraction de la position du vecteur déni un autre point de coïncidence. En particulier les 2 coordonnées ne doivent pas être paires. Pour un point donné (x, y) du réseau 1, la surface du carré des vecteurs positions est donné par :

$$\Sigma' = x^2 + y^2 \quad (\text{B.1})$$

Pour $(x, y) = (3, 1)$ on obtient $\Sigma = 10$. Les coordonnées 3 et 1 sont des nombres impairs, d'où la somme de leur carré est un nombre pair. Il est clair, cependant, que le carré (formé par l'origine et les 3 sites de coïncidence) contient un site en son centre $[(3/2, 1/2) + (-1/2, 3/2) = (1/2)]$. Pour ce point central on obtient $\Sigma' = 5$ et c'est la plus petite unité pour un angle de rotation donné

$$\theta = 2 \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \quad (\text{B.2})$$

(= 36° dans cet exemple). Lorsque Σ' est pair, sa valeur est divisée par 2 $\Rightarrow \alpha = 2$ dans le but d'obtenir la plus petite unité. Lorsqu'il est pair on divise par l'unité $\Rightarrow \alpha = 1$. On obtient ainsi l'indice de coïncidence Σ .

$$\Sigma = \frac{1}{\alpha} \Sigma' \quad (\text{B.3})$$

Pour le point $(4, 1)$, on obtient $\Sigma' = 17$ et le centre du carré est donné par $[(2, 1/2) + (-1/2, 2) = (3/2, 5/2)]$ qui n'est pas un CSL, étant donné que ses coordonnées ne sont pas entières. Dans le cas de grandes coordonnées, il faut cependant faire attention à ce que le site de coïncidence n'appartient pas à d'autres CSL.

On peut noter différents points sur les relations CSL :

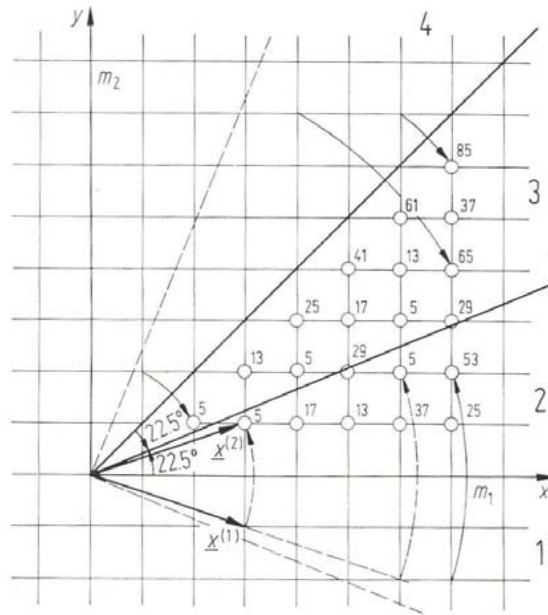


FIGURE B.1.: Détermination des valeurs de Σ pour une rotation sur le plan $\{100\}$ d'une structure cubique.

- Les joints possédant une grande densité absolue de site de coïncidence peuvent en général être dénis comme les sites ayant la plus basse énergie.
- La signification physique du CSL diminue lorsque la valeur de Σ augmente, en effet seul une petite fraction d'atome à l'interface est commune aux 2 cristaux adjacents.

B.2. Modèle 3D

Chaque CSL est caractérisée par un index de coïncidence Σ qui est un entier impair égal au rapport des volumes de la cellule CSL sur le volume de la maille de cette cellule. $1/\Sigma$ représente la fraction des points de mailles commun aux 2 cristaux. Par conséquent Σ est un bon critère pour dénier la périodicité des mailles doubles. Dans le cas de systèmes tridimensionnels prenant en compte une rotation suivant un axe $\langle hkl \rangle$, où h, k, l sont les indices de Miller, x et y étant les coordonnées d'un point de coïncidence dans le plan (hkl) , on obtient la formule suivante^{1 2}

$$\Sigma = x^2 + y^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{B.4})$$

Woirgard et De Fouquet³ ont montré qu'un tel système CSL tridimensionnel était généré par une rotation θ_c de la maille autour de l'axe R(hkl) si

$$\theta_c = 2 \arctan \left(\frac{y}{x\sqrt{b^2 + k^2 + l^2}} \right) \quad (\text{B.5})$$

1. M. Déchamps, F. Baribier et A. Marrouche : Grain-boundaries : criteria of specialness and deviation from CSL misorientation. *Acta metall.*, 35 :101-107, 1987.

2. H.K.D.H. Bhadeshia : Worked examples in the Geometry of Crystals. The Institute of Metals 1 Carlton House Terrace London SW1Y 5DB, 2001.

3. J. Woigard et J. de Fouquet : Scripta Metall., 6 :21, 1972.

Σ	Angle	Axe	Axes de maclage	
3	60.0	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 112 \rangle$
5	36.9	$\langle 100 \rangle$	$\langle 012 \rangle$	$\langle 013 \rangle$
7	38.2	$\langle 111 \rangle$	$\langle 123 \rangle$	
9	38.9	$\langle 110 \rangle$	$\langle 122 \rangle$	$\langle 114 \rangle$
11	50.5	$\langle 110 \rangle$	$\langle 113 \rangle$	$\langle 233 \rangle$
13a	22.6	$\langle 100 \rangle$	$\langle 023 \rangle$	$\langle 015 \rangle$
13b	27.8	$\langle 111 \rangle$	$\langle 134 \rangle$	
15	48.2	$\langle 210 \rangle$	$\langle 125 \rangle$	
17a	28.1	$\langle 100 \rangle$	$\langle 014 \rangle$	$\langle 035 \rangle$
17b	61.9	$\langle 221 \rangle$	$\langle 223 \rangle$	$\langle 334 \rangle$
19a	26.5	$\langle 110 \rangle$	$\langle 133 \rangle$	$\langle 116 \rangle$
19b	46.8	$\langle 111 \rangle$	$\langle 235 \rangle$	
21a	21.8	$\langle 111 \rangle$	$\langle 235 \rangle$	$\langle 145 \rangle$
21b	44.4	$\langle 211 \rangle$	$\langle 124 \rangle$	

TABLE B.1.: Quelques relations pour des cristaux cubiques.

C. Propriétés du silicium

	Symbole	Si solide ($T_f - \varepsilon$)	Si liquide ($T_f + \varepsilon$)	Unité	Référence
Densité	d	2310	2560	$kg.m^{-3}$	[1, 2]
Masse atomique	M	28,0855		$kg.mol^{-1}$	[1, 8]
Volume molaire	V_m	$1,22.10^{-5}$	$1,12.10^{-5}$	$m^3.mol^{-1}$	[1]
Résistivité électrique	ρ_{el}		50 à 80	$\mu\Omega.cm$	[16]
Viscosité	μ		0,75	$mPa.s$	[15]
Tension de surface	σ		$7,31.10^{-1}$	$N.m^{-1}$	[26]
Température de fusion	T_f	$1627 \pm 0,9$		K	[1]
Température de vaporisation	T_v	3440		K	[17]
Chaleur massique	C_p	1,032	1,032	$J.g^{-1}.K^{-1}$	[12]
Conductivité thermique	k	19	56,5	$W.m^{-1}.K^{-1}$	[13, 14]
Diffusivité thermique	A	$0,12 \pm 20\%$		$cm^2.s^{-1}$	[6]
Energie de fusion	ΔH_f		$50,693 \pm 3\%$	$kJ.mol^{-1}$	[17, 21]
Energie de vaporisation	ΔH_v		381,317	$kJ.mol^{-1}$	[17]
Emissivité	ε	0,6	0,2		[24, 25, 26]

TABLE C.1.: Propriétés du silicium

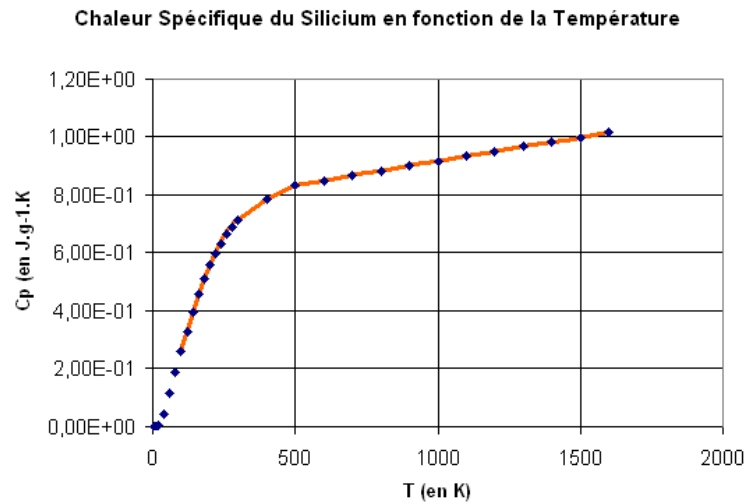


FIGURE C.1.: [Kagaya1999] :H.-M. Kagaya and T. Soma (updated by M.R. Brozel), Specific heats of c-Si and molten Si, p151-154 EMIS DATAREVIEWS SERIES, 1999 - INSPEC PUBLICATION

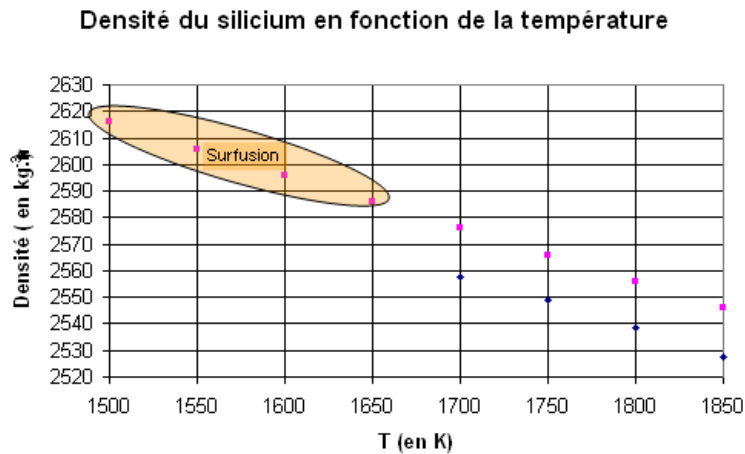


FIGURE C.2.: Bleu : W.K. Rhim, S.K. Chung, A.J. Rulison, R.E. Spjut, Measurements of Thermophysical Properties of Molten Silicon by a High- Temperature Electrostatic Levitator, Int. J. Thermophys. (USA), vol.18, (1997) p.459-69
 Rose : K. Higuchi, K. Kimura, A. Mizuno, M. Watanabe, Y. Katayam and K. Kuribayashi, Meas. Sci Technol. 16, 381-385 (2005)

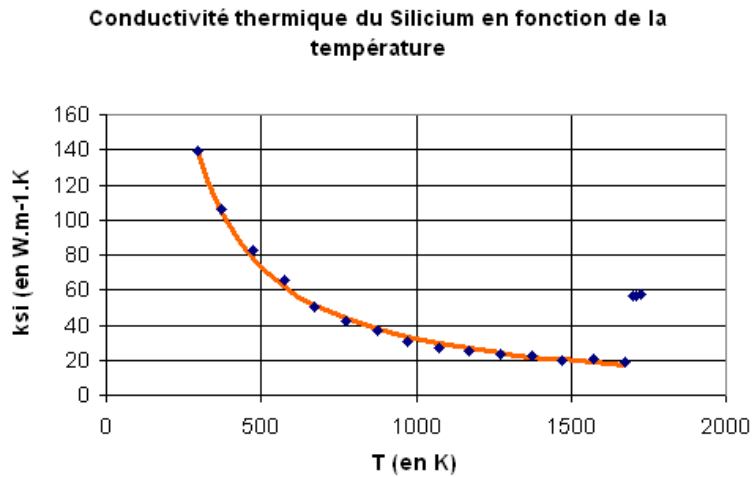


FIGURE C.3.: C. J. Glassbrenner and Glen A. Stack, Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point, Phys. Rev. 134, No 4A (1964)
 E. Yamasue, M. Susa, H. Fukuyama, K. Nagata, Thermal conductivities of silicon and germanium in solid and liquid states measured by non-stationary hot wire method with silica coated probe, J. Cryst. Growth 234, 121 (2002)

Résumé

L'objectif de ce travail est d'approfondir et de mieux comprendre les mécanismes responsables de la formation et de la croissance de la structure des grains dans le silicium multicristallin pour des applications photovoltaïques.

Lors de la solidification du silicium multicristallin, la sélection des grains, le contrôle de la distribution de leur taille et leur direction de croissance sont des paramètres importants pour obtenir un matériau de bonne qualité et homogène. Ces paramètres influencent directement le rendement de conversion des cellules photovoltaïques, à travers la capture et la recombinaison des porteurs de charges et des interactions avec les impuretés.

La structure de grains dans le silicium photovoltaïque évolue au cours de la solidification : des grains vont disparaître, d'autres vont apparaître, d'autres vont grossir pour donner au final une structure composée de gros grains, de petits grains dénommés 'grits', de joints de grains et de macles.

Il est donc important de comprendre les relations entre les différents paramètres du procédé industriel et leur influence sur les phénomènes physico-chimiques qui se produisent lors de la croissance afin de pouvoir influencer sur la structure de grains dans le silicium, et de prévoir ses propriétés.

Dans une première étape, nous avons établi un modèle de développement des grains basé sur le type de croissance (facettée, rugueuse ou mixte), la cinétique de ces divers types de croissances, le phénomène de maclage et la sélection des grains, dont nous montrons qu'ils sont, avec la germination initiale, à l'origine de la taille et de la structure des grains.

Ensuite, nous proposons une approche de modélisation numérique de l'évolution de la structure des grains au cours de la solidification. Cette méthode se base sur l'analyse dynamique bidimensionnelle du joint de grains au niveau de la ligne triple grain-grain-liquide (rugueuse, facettée) tout en prenant en compte les phénomènes produits à l'échelle macroscopique (le champ de température local) et microscopique (la cinétique des grains). Le modèle résulte du couplage thermique et des mécanismes cinétiques de croissance. Nous avons donc développé un modèle numérique de croissance des grains en 2 dimensions et nous l'avons introduit dans le code 2D-MiMSiS qui se déroule en 2 étapes :

- Premièrement, le calcul en régime transitoire de la solidification macroscopique d'un lingot de silicium nous permet d'obtenir le champ thermique dans le lingot et la position précise de l'interface solide-liquide à différents instants ainsi que sa vitesse, son orientation (sa forme) et les gradients de température dans le liquide et le solide.
- Deuxièmement, la modélisation de la croissance est basée sur la description géométrique des joints de grains qui dépend de la cinétique des grains qui les bordent. Elle suit des critères dépendants de la morphologie (rugueuse ou facettée) de l'interface. Elle s'appuie sur le réseau d'isothermes du calcul thermique sans l'influencer dans un premier temps.

Un des objectifs de ce modèle est de faire varier différents paramètres du procédé et d'en mesurer l'impact sur la structure cristalline finale. Des résultats de calculs 2D sont présentés et discutés par rapport à l'expérience.

Mots clés : Silicium, structure de grains, joints de grains, croissance facettée, croissance rugueuse, macles, modèle 2D-MiMSiS